N° d'ordre

# THÈSE

*présentée*

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

*pour obtenir*

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3e cycle)
DE CHIMIE MINERALE

*par*

Robert BARDEL

---

## INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE SUR LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION D'UN SOLIDE

## APPLICATION AU CARBONATE D'ARGENT

---

*Soutenue le 13 décembre 1973, devant la Commission d'Examen*

MM. J. BESSON — *Président*

L. BONNETAIN
M. SOUSTELLE
M. CAILLET
G. THOMAS
— *Examinateurs*

---

N° d'ordre

# THÈSE

*présentée*

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE
DE GRENOBLE

*pour obtenir*

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPECIALITE (3e cycle)
DE CHIMIE MINERALE

*par*

Robert BARDEL

---

## INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE SUR LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION D'UN SOLIDE

## APPLICATION AU CARBONATE D'ARGENT

---

*Soutenue le 13 décembre 1973, devant la Commission d'Examen*

MM. J. BESSON — *Président*

L. BONNETAIN
M. SOUSTELLE
M. CAILLET
G. THOMAS
— *Examinateurs*

---

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE SCIENTIFIQUE
ET MEDICALE DE GRENOBLE

LISTE DES PROFESSEURS

Président : Monsieur Michel SOUTIF
Vice-Président : Monsieur Gabriel CAU

PROFESSEURS TITULAIRES

| | | |
|---|---|---|
| MM. | ANGLES D'AURIAC Paul | Mécanique des fluides |
| | ARNAUD Georges | Clinique des maladies infectieuses |
| | ARNAUD Paul | Chimie |
| | AUBERT Guy | Physique |
| | AYANT Yves | Physique approfondie |
| Mme | BARBIER Marie-Jeanne | Electrochimie |
| MM. | BARBIER Jean-Claude | Physique expérimentale |
| | BARBIER Reynold | Géologie appliquée |
| | BARJON Robert | Physique nucléaire |
| | BARNOUD Fernand | Biosynthèse de la cellulose |
| | BARRA Jean-René | Statistiques |
| | BARRIE Joseph | Clinique chirurgicale |
| | BENOIT Jean | Radioélectricité |
| | BERNARD Alain | Mathématiques Pures |
| | BESSON Jean | Electrochimie |
| | BEZES Henri | Chirurgie générale |
| | BLAMBERT Maurice | Mathématiques Pures |
| | BOLLIET Louis | Informatique (IUT B) |
| | BONNET Georges | Electrotechnique |
| | BONNET Jean-Louis | Clinique ophtalmologique |
| | BONNET-EYMARD Joseph | Pathologie médicale |
| | BONNIER Etienne | Electrochimie Electrométallurgie |
| | BOUCHERLE André | Chimie et Toxicologie |
| | BOUCHEZ Robert | Physique nucléaire |
| | BOUSSARD Jean-Claude | Mathématiques Appliquées |
| | BRAVARD Yves | Géographie |
| | BRISSONNEAU Pierre | Physique du Solide |
| | BUYLE-BODIN Maurice | Electronique |
| | CABANAC Jean | Pathologie chirurgicale |
| | CABANEL Guy | Clinique rhumatologique et hydrologie |
| | CALAS François | Anatomie |
| | CARRAZ Gilbert | Biologie animale et pharmacodynamie |
| | CAU Gabriel | Médecine légale et Toxicologie |
| | CAUQUIS Georges | Chimie organique |
| | CHABAUTY Claude | Mathématiques Pures |
| | CHARACHON Robert | Oto-Rhino-Laryngologie |
| | CHATEAU Robert | Thérapeutique |
| | CHENE Marcel | Chimie papetière |
| | COEUR André | Pharmacie chimique |
| | CONTAMIN Robert | Clinique gynécologique |
| | COUDERC Pierre | Anatomie Pathologique |
| | CRAYA Antoine | Mécanique |
| Mme | DEBELMAS Anne-Marie | Matière médicale |
| MM. | DEBELMAS Jacques | Géologie générale |
| | DEGRANGE Charles | Zoologie |
| | DESRE Pierre | Métallurgie |
| | DESSAUX Georges | Physiologie animale |
| | DODU Jacques | Mécanique appliquée |
| | DOLIQUE Jean-Michel | Physique des plasmas |
| | DREYFUS Bernard | Thermodynamique |
| | DUCROS Pierre | Cristallographie |
| | DUGOIS Pierre | Clinique de Dermatologie et Syphiligraphie |
| | FAU René | Clinique neuro-psychiatrique |
| | FELICI Noël | Electrostatique |

| | | |
|---|---|---|
| MM. | GAGNAIRE Didier | Chimie physique |
| | GALLISSOT François | Mathématiques Pures |
| | GALVANI Octave | Mathématiques Pures |
| | GASTINEL Noël | Analyse numérique |
| | GEINDRE Michel | Electroradiologie |
| | GERBER Robert | Mathématiques Pures |
| | GIRAUD Pierre | Géologie |
| | KLEIN Joseph | Mathématiques Pures |
| Mme | KOFLER Lucie | Botanique et Physiologie végétale |
| MM. | KOSZUL Jean-Louis | Mathématiques Pures |
| | KRAVTCHENKO Julien | Mécanique |
| | KUNTZMANN Jean | Mathématiques Appliquées |
| | LACAZE Albert | Thermodynamique |
| | LACHARME Jean | Biologie végétale |
| | LAJZEROWICZ Joseph | Physique |
| | LATREILLE René | Chirurgie générale |
| | LATURAZE Jean | Biochimie pharmaceutique |
| | LAURENT Pierre | Mathématiques Appliquées |
| | LEDRU Jean | Clinique médicale B |
| | LLIBOUTRY Louis | Géophysique |
| | LOUP Jean | Géographie |
| Mle | LUTZ Elisabeth | Mathématiques Pures |
| | MALGRANGE Bernard | Mathématiques Pures |
| | MALINAS Yves | Clinique obstétricale |
| | MARTIN-NOEL Pierre | Sémélologie médicale |
| | MASSEPORT Jean | Géographie |
| | MAZARE Yves | Clinique médicale A |
| | MICHEL Robert | Minéralogie et Pétrographie |
| | MOURIQUAND Claude | Histologie |
| | MOUSSA André | Chimie nucléaire |
| | NEEL Louis | Physique du Solide |
| | OZENDA Paul | Botanique |
| | PAUTHENET René | Electrotechnique |
| | PAYAN Jean-Jacques | Mathématiques Pures |
| | PEBAY-PEYROULA Jean-Claude | Physique |
| | PERRET René | Servomécanismes |
| | PILLET Emile | Physique Industrielle |
| | RASSAT André | Chimie systématique |
| | RENARD Michel | Thermodynamique |
| | REULOS René | Physique Industrielle |
| | RINALDI Renaud | Physique |
| | ROGET Jean | Clinique de pédiatrie et de puériculture |
| | SANTON Lucien | Mécanique |
| | SEIGNEURIN Raymond | Microbiologie et Hygiène |
| | SENGEL Philippe | Zoologie |
| | SILBERT Robert | Mécanique des fluides |
| | SOUTIF Michel | Physique générale |
| | TANCHE Maurice | Physiologie |
| | TRAYNARD Phillippe | Chimie générale |
| | VAILLAND François | Zoologie |
| | VALENTIN Jacques | Physique Nucléaire |
| | VAUQUOIS Bernard | Calcul électronique |
| Mme | VERAIN Alice | Pharmacie galénique |
| M. | VERAIN André | Physique |
| Mme | VEYRET Germaine | Géographie |
| MM. | VEYRET Paul | Géographie |
| | VIGNAIS Pierre | Biochimie médicale |
| | YOCCOZ Jean | Physique nucléaire théorique |

PROFESSEURS ASSOCIES

| | | |
|---|---|---|
| MM. | BULLEMER Bernhard | Physique |
| | HANO JUN-ICHI | Mathématiques Pures |
| | STEPHENS Michaël | Mathématiques Appliquées |

PROFESSEURS SANS CHAIRE

| | | |
|---|---|---|
| MM. | BEAUDOING André | Pédiatrie |
| Mme | BERTRANDIAS Françoise | Mathématiques Pures |
| MM. | BERTRANDIAS Jean-Paul | Mathématiques appliquées |
| | BIAREZ Jean-Pierre | Mécanique |
| | BONNETAIN Lucien | Chimie minérale |
| Mme | BONNIER Jane | Chimie générale |
| MM. | CARLIER Georges | Biologie végétale |
| | COHEN Joseph | Electrotechnique |
| | COUMES André | Radioélectricité |
| | DEPASSEL Roger | Mécanique des Fluides |
| | DEPORTES Charles | Chimie minérale |
| | GAUTHIER Yves | Sciences biologiques |
| | GAVEND Michel | Pharmacologie |
| | GERMAIN Jean Pierre | Mécanique |
| | GIDON Paul | Géologie et Minéralogie |
| | GLENAT René | Chimie organique |
| | HACQUES Gérard | Calcul numérique |
| | JANIN Bernard | Géographie |
| Mme | KAHANE Josette | Physique |
| MM. | MULLER Jean-Michel | Thérapeutique |
| | PERRIAUX Jean-Jacques | Géologie et minéralogie |
| | POULOUJADOFF Michel | Electrotechnique |
| | REBECQ Jacques | Biologie (CUS) |
| | REVOL Michel | Urologie |
| | REYMOND Jean-Charles | Chirurgie générale |
| | ROBERT André | Chimie papetière |
| | DE ROUGEMONT Jacques | Neurochirurgie |
| | SARRAZIN Roger | Anatomie et chirurgie |
| | SARROT-REYNAULD Jean | Géologie |
| | SIBILLE Robert | Construction Mécanique |
| | SIROT Louis | Chirurgie générale |
| Mme | SOUTIF Jeanne | Physique générale |

MAITRES DE CONFERENCES ET MAITRES DE CONFERENCES AGREGES

| | | |
|---|---|---|
| Mle | AGNIUS-DELORD Claudine | Physique pharmaceutique |
| | ALARY Josette | Chimie analytique |
| MM. | AMBLARD Pierre | Dermatologie |
| | AMBROISE-THOMAS Pierre | Parasitologie |
| | ARMAND Yves | Chimie |
| | BEGUIN Claude | Chimie organique |
| | BELORIZKY Elie | Physique |
| | BENZAKEN Claude | Mathématiques Appliquées |
| | BILLET Jean | Géographie |
| | BLIMAN Samuel | Electronique (EIE) |
| | BLOCH Daniel | Electrotechnique |
| Mme | BOUCHE Liane | Mathématiques (CUS) |
| MM. | BOUCHET Yves | Anatomie |
| | BOUVARD Maurice | Mécanique des Fluides |

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544309_0035

| | | |
|---|---|---|
| MM. | BRODEAU François | Mathématiques (IUT B) |
| | BRUGEL Lucien | Energétique |
| | BUISSON Roger | Physique |
| | BUTEL Jean | Orthopédie |
| | CHAMBAZ Edmond | Biochimie médicale |
| | CHAMPETIER Jean | Anatomie et organogénèse |
| | CHIAVERINA Jean | Biologie appliquée (EFP) |
| | CHIBON Pierre | Biologie animale |
| | COHEN-ADDAD Jean-Pierre | Spectrométrie physique |
| | COLOMB Maurice | Biochimie médicale |
| | CONTE René | Physique |
| | COULOMB Max | Radiologie |
| | CROUZET Guy | Radiologie |
| | DURAND Francis | Métallurgie |
| | DUSSAUD René | Mathématiques (CUS) |
| Mme | ETERRADOSSI Jacqueline | Physiologie |
| MM. | FAURE Jacques | Médecine légale |
| | GENSAC Pierre | Botanique |
| | GIDON Maurice | Géologie |
| | GRIFFITHS Michaël | Mathématiques Appliquées |
| | GROULADE Joseph | Biochimie médicale |
| | HOLLARD Daniel | Hématologie |
| | HUGONOT Robert | Hygiène et Médecine préventive |
| | IDELMAN Simon | Physiologie animale |
| | IVANES Marcel | Electricité |
| | JALBERT Pierre | Histologie |
| | JOLY Jean-René | Mathématiques Pures |
| | JOUBERT Jean-Claude | Physique du Solide |
| | JULLIEN Pierre | Mathématiques Pures |
| | KAHANE André | Physique générale |
| | KUHN Gérard | Physique |
| | LACOUME Jean-Louis | Physique |
| Mme | LAJZEROWICZ Jeanninе | Physique |
| MM. | LANCIA Roland | Physique atomique |
| | LE JUNTER Noël | Electronique |
| | LEROY Philippe | Mathématiques |
| | LOISEAUX Jean-Marie | Physique Nucléaire |
| | LONGEQUEUE Jean-Pierre | Physique Nucléaire |
| | LUU DUC Cuong | Chimie Organique |
| | MACHE Régis | Physiologie végétale |
| | MAGNIN Robert | Hygiène et Médecine préventive |
| | MARECHAL Jean | Mécanique |
| | MARTIN-BOUYER Michel | Chimie (CUS) |
| | MAYNARD Roger | Physique du Solide |
| | MICHOULIER Jean | Physique (I.U.T. "A") |
| | MICOUD Max | Maladies infectieuses |
| | MOREAU René | Hydraulique (INP) |
| | NEGRE Robert | Mécanique |
| | PARAMELLE Bernard | Pneumologie |
| | PECCOUD François | Analyse (IUT B) |
| | PEFFEN René | Métallurgie |
| | PELMONT Jean | Physiologie animale |
| | PERRET Jean | Neurologie |
| | PERRIN Louis | Pathologie expérimentale |
| | PFISTER Jean-Claude | Physique du Solide |
| | PHELIP Xavier | Rhumatologie |
| Mlle | PIERY Yvette | Biologie animale |

| | | |
|---|---|---|
| MM. | RACHAIL Michel | Médecine interne |
| | RACINET Claude | Gynécologie et obstétrique |
| | RENAUD Maurice | Chimie |
| | RICHARD Lucien | Botanique |
| Mme | RINAUDO Marguerite | Chimie macromoléculaire |
| MM. | ROMIER Guy | Mathématiques (IUT B) |
| | SHOM Jean Claude | Chimie Générale |
| | STIEGLITZ Paul | Anesthésiologie |
| | STOEBNER Pierre | Anatomie pathologique |
| | VAN CUTSEM Bernard | Mathématiques Appliquées |
| | VEILLON Gérard | Mathématiques Appliquées (INP) |
| | VIALON Pierre | Géologie |
| | VOOG Robert | Médecine interne |
| | VROUSSOS Constantin | Radiologie |
| | ZADWORNY François | Electronique |

MAITRES DE CONFERENCES ASSOCIES

| | | |
|---|---|---|
| MM. | BOUDOURIS Georges | Radioélectricité |
| | CHEEKE John | Thermodynamique |
| | GOLDSCHMIDT Hubert | Mathématiques |
| | SIDNEY STUARD | Mathématiques Pures |
| | YACOUD Mahmoud | Médecine légale |

CHARGES DE FONCTIONS DE MAITRES DE CONFERENCES

| | | |
|---|---|---|
| Mme | BERIEL Hélène | Physiologie |
| Mme | RENAUDET Jacqueline | Microbiologie |

Fait le 30 Mai 1972

A mes parents,

A Janine,

A Sophie et Caroline,

Ce mémoire rend compte d'un travail effectué au laboratoire de Cinétique Hétérogène de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. Je rends hommage à son animateur Monsieur M. SOUSTELLE qui a dirigé cette thèse, et dont j'ai apprécié la haute compétence scientifique ainsi que le constant souci pédagogique.

Je remercie vivement mes prédecesseurs dans ce laboratoire, Messieurs J.J. GARDET, J.J. GRUFFAT, B. GUILHOT, R. LALAUZE et plus particulièrement G. THOMAS, qui m'ont permis de bénéficier de leur expérience confirmée.

Monsieur le Professeur J. BESSON me fait un grand honneur en acceptant de présider le jury.

J'exprime ma gratitude à Monsieur le Professeur L. BONNETAIN, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure d'Electrochimie et d'Electrométallurgie de Grenoble, ainsi qu'à Monsieur M. CAILLET pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant de participer au jury.

Que tous mes collaborateurs, Mesdames M. BESSY, M.C. DELABRE, R. GIBERT, M.L. SANTARINI, Mesdemoiselles M.J. GOUILLON, A.M. VERNAY, Messieurs, D. BERNACHE, D. DI BENEDETTO, A. GAULT, R. MASSARDIER, J. PIOT, M. PIOT, et A. SOUCHON, trouvent ici l'expression de ma cordiale sympathie.

# INTRODUCTION

Le mécanisme intime des réactions en milieu hétérogène est généralement mal connu. Les moyens d'investigation classiques : analyse thermogravimétrique, radiocristallographie, microcalorimétrie, rendent compte des effets macroscopiques globaux ; mais les phénomènes de surface sont rarement accessibles aux mesures, bien que leur rôle soit déterminant dans l'évolution de ces réactions.

Ces difficultés ont pour conséquence d'imposer à la technique opératoire un empirisme dangereux. De nombreuses études sur la décomposition des solides font appel à des techniques expérimentales où l'atmosphère au-dessus de l'échantillon est mal définie ; en particulier, certaines réactions sont étudiées sous air ou en présence d'un gaz vecteur considéré comme ne participant pas à la réaction.

Nous avons voulu montrer dans l'étude qui suit le rôle particulièrement complexe de l'atmosphère gazeuse sur une réaction de décomposition d'un solide.

Dans une première partie, nous rappelons les résultats expérimentaux connus concernant l'effet des gaz sur la décomposition de certains solides, carbonates et hydrates en particulier, et nous dressons le bilan des principales écoles d'interprétation des phénomènes.

Nous décrivons ensuite les techniques expérimentales que nous avons mises en oeuvre pour étudier la décomposition du carbonate d'argent.

Nous avons examiné l'influence sur la vitesse de réaction, du gaz carbonique et de trois gaz étrangers : vapeur d'eau, oxygène, vapeur de méthanol.

Enfin, un mécanisme réactionnel est proposé qui rend compte de façon quantitative ou semi-quantitative de l'influence du gaz carbonique et de la vapeur d'eau sur la vitesse de décomposition du carbonate d'argent.

# ETUDE DES REACTIONS DE DECOMPOSITION DES SOLIDES PERTURBATIONS THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES DUES A UN GAZ ETRANGER

La présence d'un gaz étranger au cours d'une réaction de décomposition d'un solide, perturbe l'équilibre chimique ainsi que le régime cinétique de la réaction.

La thermodynamique classique permet d'évaluer quantitativement l'importance de la perturbation sur l'équilibre ; elle est généralement faible et peut être négligée dans un grand nombre de cas.

Au contraire, l'influence du gaz étranger peut être déterminante sur le régime cinétique de la réaction et peut modifier complètement le mode d'évolution du solide.

Nous allons rappeler dans ce chapitre, d'une part le rôle d'un gaz étranger sur l'équilibre mis en jeu dans une réaction de décomposition d'un solide, d'autre part les théories existantes concernant l'influence de l'atmosphère gazeuse sur la cinétique des réactions de ce type.

## *1ère partie*

## DEPLACEMENT DE L'EQUILIBRE D'UN SYSTEME UNIVARIANT PAR LA PRESENCE D'UN GAZ ETRANGER

### I - Définition d'un "gaz étranger" à la réaction

Nous utilisons les notations définies par BESSON (1) pour l'écriture quasi-chimique des phases d'un système et de ses éléments de structure.

Nous considérons le système suivant :

$$< SG >_1 \rightleftarrows < S >_2 + (G)$$

dans lequel $< SG >_1$ et $< S >_2$ constituent deux phases solides distinctes et (G) un gaz.

La composition des phases en présence ne peut varier que de façon discontinue entre deux états stables. Le système est donc univariant.

G est appelé gaz de la réaction. Tout autre gaz G' est dit "étranger" à la réaction à condition qu'il ne perturbe pas la nature des phases qui entrent dans l'écriture des deux membres de l'équilibre.

En toute rigueur, le gaz G n'est pas le seul gaz de la réaction puisque la phase formée $< S >_2$ est en équilibre avec sa vapeur.

La condition pour qu'un gaz G' soit chimiquement inerte à l'égard du système n'est pratiquement jamais réalisée. Les perturbations apportées aux phases solides par le gaz G' sont de deux sortes : elles peuvent affecter la masse des solides par modification de leur stoechiométrie (création ou élimination de défauts) et plus généralement elles peuvent affecter leur surface par adsorption de G'.

Ces perturbations sont néanmoins comptées comme "étrangères". Le gaz G est considéré comme le seul gaz de la réaction dans la mesure où les conditions opératoires sont éloignées du passage à l'état vapeur du solide S .

## II - Déplacement de l'équilibre dû à un gaz étranger G'

Les traités courants de thermodynamique (2, 3) précisent la méthode de calcul du déplacement de l'équilibre entre une phase condensée et sa vapeur pour un constituant lorsque l'atmosphère gazeuse contient un gaz étranger. Nous allons appliquer cette méthode au déplacement de l'équilibre du système univariant précédent, en présence d'un gaz étranger G' . Nous supposons que le gaz G' n'est pas soluble dans les phases solides $< SG >_1$ et $< S >_2$ , c'est-à-dire que la stoechiométrie de ces phases n'est pas altérée par la présence du gaz étranger.

Pour les calculs ci-après , les indices 1, 2, G, G' sont relatifs respectivement aux constituants $< SG >_1$ , $< S >_2$ , (G) et (G') .

De la relation de GIBBS-DUHEM, à température et pression constantes, on peut déduire l'égalité :

$$\sum_i \nu_i \, d\mu_i = 0 \qquad (1)$$

où $\nu_i$ désigne le coefficient stoechiométrique du constituant $i$ et $\mu_i$ son potentiel chimique.

Pour le système considéré, la relation (1) s'écrit donc :

$$d\mu_1 = d\mu_2 + d\mu_G$$

Or
$$d\mu_1 = \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P}\right)_T dP = - s_1 \, dT + v_1 \, dP \qquad (2)$$

$$d\mu_2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_T dP = - s_2 \, dT + v_2 \, dP \qquad (3)$$

$$d\mu_G = \left(\frac{\partial \mu_G}{\partial T}\right)_{P;\, n_G;\, n_{G'}} dT + \left(\frac{\partial \mu_G}{\partial P}\right)_{T;\, n_G;\, n_{G'}} dP + \left(\frac{\partial \mu_G}{\partial n_G}\right)_{T;\, P;\, n_{G'}} dn_G + \left(\frac{\partial \mu_G}{\partial n_{G'}}\right)_{T;\, P;\, n_G} dn_{G'}, \qquad (4)$$

Si $n_G$ et $n_{G'}$ sont les nombres de moles de G et G' :

$$\mu_G = \mu_G^\circ (T, P) + RT \ln \frac{n_G}{n_G + n_{G'}},$$

$$\left(\frac{\partial \mu_G}{\partial n_G}\right)_{T;\, P;\, n_{G'}} = RT \, \frac{n_{G'}}{n_G + n_{G'}} \cdot \frac{1}{n_G} = RT \, \frac{P_{G'}}{P_G + P_{G'}} \cdot \frac{1}{n_G}$$

$$\left(\frac{\partial \mu_G}{\partial n_{G'}}\right)_{T;\, P;\, n_G} = - RT \, \frac{1}{n_G + n_{G'}} = - RT \, \frac{P_{G'}}{P_G + P_{G'}} \cdot \frac{1}{n_{G'}}$$

La relation (4) s'écrit donc :

$$d\mu_G = - s_G dT + \frac{RT}{P} dP + RT \frac{P_{G'}}{P} \cdot \frac{dP_G}{P_G} - \frac{RT}{P} dP_{G'}$$

Dans l'hypothèse où la pression totale du système n'évolue que sous le seul effet des variations des quantités de gaz G et G' , soit :

$$P = P_G + P_{G'}$$

La relation (1) peut s'écrire :

$$(s_1 - s_2 - s_G)\, dT + \left(- v_1 + v_2 + \frac{RT}{P_G}\right) dP_G + (- v_1 + v_2)\, dP_{G'} = 0 \qquad (5)$$

Nous pouvons en déduire les variations relatives de la pression d'équilibre du gaz G , à une température T , consécutives à une variation de la pression du gaz G' .

$$\left(\frac{\partial P_G}{\partial P_{G'}}\right)_T = - \frac{v_2 - v_1}{v_2 - v_1 + \frac{RT}{P_G}} \qquad (6)$$

Dans la gamme des pressions de gaz G d'utilisation courante ($P_G \leqslant 1$ atmosphère), la différence $v_2 - v_1$ des volumes molaires des phases condensées est négligeable devant le terme $\frac{RT}{P_G}$ . Dans ce cas, la relation (6) se simplifie :

$$\left(\frac{\partial P_G}{\partial P_{G'}}\right)_T = \frac{v_1 - v_2}{RT} \cdot P_G$$

Soit

$$\boxed{(P_G)_T = P_G^\circ \; e^{\frac{v_1 - v_2}{RT} \cdot P_{G'}}} \qquad (7)$$

La pression d'équilibre du gaz G varie exponentiellement avec la pression du gaz G' . La courbe d'équilibre du système considéré est déplacée dans le sens des pressions plus élevées.

Nous avons évalué le coefficient $\frac{v_1 - v_2}{RT}$ dans le cas de la décomposition du carbonate d'argent :

$$< Ag_2CO_3 >_1 \rightleftarrows < Ag_2O >_2 + (CO_2)$$

A la température T = 450 K , la pression d'équilibre $P_G^\circ$ est de l'ordre de 200 torrs = 0,263 atmosphère (voir 3ème partie), et $v_1 - v_2 \# 13.10^{-6} m^3$.

Dans ce cas particulier, l'équation (7) s'écrit :

$$(P_G)_{450} = 0,263 \; e^{3,5.10^{-4}.P_G'}$$

$P_G$ et $P_G'$ étant exprimées en atmosphères.

Pour que la pression d'équilibre $(P_G)_T$ soit modifiée de 1 % par la présence du gaz G' , il faut appliquer une pression considérable $P_G'$ = 28,6 atmosphères.

Nous utilisons pour le gaz G' des pressions qui sont toujours inférieures à 1 atmosphère et la modification de la courbe d'équilibre du système précédent est négligeable.

*2ème partie*

# INFLUENCE DE L'ATMOSPHERE SUR LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION D'UN SOLIDE

## I - Rappel des principales lois cinétiques

### I-1 . Processus limitant

La bibliographie fournit trois principaux modèles de régimes cinétiques concernant le type de réaction considéré.

a) Régime de germination
b) Régime de croissance de la nouvelle phase
c) Régime de diffusion du gaz à travers la couche du solide formé.

Des cas mixtes de ces trois régimes peuvent avoir lieu simultanément ou successivement au cours d'une même réaction. Les auteurs expliquent en particulier les courbes sigmoïdes exprimant le degré d'avancement en fonction du temps par la succession ou la superposition d'un régime pur de germination et d'un régime pur de croissance.

### I-2 . Détermination du régime cinétique

La détermination du régime cinétique et sa traduction formelle peuvent se faire de deux façons.

a) Observation directe en microscopie

Dans certains cas favorables mais rares, il est possible d'observer des grains intacts de la phase initiale mélangés à des grains entièrement décomposés. GRUFFAT (12) a fait cette observation pour la décomposition de l'hydrogénocarbonate de sodium. L'auteur interprète ce résultat comme un cas pur de cinétique de germination.

HUME et COLVIN (15) ont suivi en microscopie électronique le déplacement d'un front réactionnel au cours de la décomposition de l'hydrogéno oxalate de potassium ; ils ont pu mesurer l'avancement de l'interface sur chaque face du cristal, ce qui peut s'interpréter comme un cas pur de cinétique de croissance.

b) Analyse des courbes cinétiques expérimentales et confrontation avec des courbes théoriques.

Cette méthode est la plus courante. Mais, en raison de la très grande diversité des expressions théoriques et de la similitude de leur représentation graphique, une même courbe expérimentale peut donner lieu a plusieurs interprétations. Nous allons en donner des exemples.

ZVEZDIN et PECHKOVSKII (4) attribuent à la décomposition du carbonate de zinc une expression cinétique du type loi d'EROFEEV (5) :

$$\lambda = 1 - \exp(-kt^n)$$

ZAWADSKI et ZSAMBORSKA (6) proposent un régime de propagation d'interface sur des grains sphériques qui correspond à une loi cinétique de la forme :

$$\sqrt[3]{1 - \lambda} - 1 - kt$$

De la même façon la décomposition des carbonates de cadmium (7, 8) et d'argent (9, 10) donnent lieu à plusieurs interprétations contradictoires.

La détermination du régime cinétique peut se faire de façon plus sûre par recoupement de résultats expérimentaux obtenus en faisant varier les conditions opératoires et les techniques expérimentales. DELMON (11) donne un certain nombre d'exemples de cette méthodologie.

Des observations récentes montrent la multiplicité des paramètres qui influent sur la courbe cinétique indépendamment des paramètres thermodynamiques habituels : pression du gaz et température. La granulométrie (12, 13), les conditions de préparation de l'échantillon (14), les conditions de préchauffage (11, 37) sont aussi susceptibles de modifier le régime cinétique.

## I-3 . Caractérisation d'un régime cinétique

L'étude expérimentale qui suit consiste à étudier les modifications apportées à la courbe cinétique par des variations de la pression du gaz G et d'un gaz G' étranger au système chimique considéré. Dans le cas où cette courbe degré d'avancement en fonction du temps ou sa dérivée, vitesse en fonction du temps, échappent à une expression analytique simple, nous admettons la définition suivante : le régime cinétique est maintenu lorsque les variations d'un seul paramètre $x_i$ conduisent à une famille de courbes cinétiques affines entre elles.

Cette affinité traduit un cas de séparation des variables (16) :

$$\lambda = f(t, x_1, x_2, \ldots x_j \ldots)\, g(x_i)$$

La fonction f est caractéristique du régime cinétique lorsque le paramètre $x_i$ évolue.

## II - Résultats expérimentaux concernant l'influence du gaz G sur la cinétique de décomposition du système $< SG >_1 \rightleftarrows < S >_2 + (G)$

La plupart des études d'influence de la pression du gaz de la réaction sur la cinétique de décomposition d'un solide, concernent des sels hydratés et des carbonates.

La décomposition d'un hydrate salin à pression constante ne pose pas de problème de technique opératoire car la vapeur d'eau est un gaz facilement condensable. Mais il n'est pas possible de suivre la décomposition des carbonates ou des ammoniacates dans une atmosphère à pression rigoureusement constante. Les principales techniques utilisées dans ce cas sont les suivantes :

a) Technique du lit fluidisé - Méthode d'analyse des gaz

La pression peut être fixée de façon satisfaisante mais l'enceinte réactionnelle comporte un gaz vecteur inerte dont le rôle sur la cinétique de la réaction est inconnu.

b) Méthode manométrique à degré d'avancement évolutif

Les auteurs polonais (6, 17, 18) sont les principaux adeptes de cette méthode. Elle consiste à étudier la décomposition d'un carbonate dans une enceinte de très petit volume. Si la masse de produit est correctement choisie, les variations de pression sont très importantes. Les évolutions de la pression et de la masse sont mesurées simultanément. Une très faible variation de masse s'accompagne d'une augmentation importante de la pression jusqu'à l'inhibition de la réaction.

Les mesures donnent la courbe $P = f(t)$ pour un degré d'avancement moyen $\lambda_1$ . Le même processus est répété après avoir fait le vide dans l'enceinte. De la série de courbes $P = f(t)$ à $\lambda_1, \lambda_2, \ldots \lambda_i \ldots$ il est possible de déduire la courbe $\lambda = f(t)$ à $P_1, P_2, \ldots P_i \ldots$

L'inconvénient majeur de cette méthode est que le comportement de l'échantillon peut être altéré par une forte évolution de pression ; le mécanisme cinétique de la réaction n'est pas forcément le même que celui du système évoluant à pression constante.

c) Méthode thermogravimétrique évolutive en pression

Une pression est fixée dans l'enceinte réactionnelle. Le gaz produit par la réaction s'ajoute à la pression initiale. En choisissant convenablement le volume de l'enceinte et la masse de l'échantillon, l'évolution de la pression peut être limitée à des valeurs très faibles. Les variations relatives ne sont importantes que pour des mesures sous faible pression initiale. Il faut vérifier dans ce cas que le régime cinétique n'est pas altéré en contrôlant l'affinité des courbes.

Nous avons choisi cette dernière technique qui allie à la précision des mesures une grande souplesse d'utilisation.

THOMAS (19) a résumé les principaux résultats concernant l'influence de la pression du gaz G sur la cinétique de décomposition des systèmes considérés.

Dans le cas des sels hydratés, les courbes vitesse-pression de vapeur d'eau sont très diverses : des courbes à décroissance simple, linéaire ou hyperbolique ont été observées ; mais le plus souvent la vitesse passe par un ou

plusieurs extrema quand la pression d'eau augmente.

En ce qui concerne la décomposition des carbonates, le seul type de courbe observé à notre connaissance montre que la vitesse décroît de façon monotone avec l'augmentation de la pression de gaz carbonique (7, 9, 17, 18, 20, 21, 22, 23).

## III - Influence d'un gaz étranger G' sur la cinétique de décomposition du système $< SG >_1 \rightleftarrows < S >_2 + (G)$

La bibliographie est peu riche en études concernant l'influence d'un gaz étranger sur la cinétique de décomposition d'un solide.

Généralement, un gaz chimiquement inerte ralentit une déshydratation ou une décarbonatation dans une proportion qui dépend de la nature de G' (19, 24, 25, 26).

La vapeur d'eau, au contraire, accélère un certain nombre de réactions de décomposition : c'est le cas pour le métaarséniate de strontium (24), l'hydrogénophosphate de diammonium (27), le dihydrogénophosphate de disodium β (28) ainsi que le carbonate d'argent (9,20,29).Les auteurs ont constaté une augmentation de vitesse due à la vapeur d'eau sans toutefois étudier l'évolution systématique du phénomène.

L'atmosphère gazeuse au-dessus de l'échantillon joue donc un rôle complexe sur la cinétique de décomposition d'un solide.

*3ème partie*

# LES DIFFERENTS ESSAIS D'INTERPRETATION DU ROLE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE SUR LA CINETIQUE DE DECOMPOSITION D'UN SOLIDE

## I - Influence du gaz de la réaction

Les réactions de décomposition qui conduisent à une décroissance monotone de la vitesse en fonction de la pression du gaz de la réaction ont été interprétées sucessivement par PAVLYUCHENKO, BRETSNAJDER (18) et BARRET (31). Les mécanismes qui permettent d'expliquer les courbes vitesse-pression à extrema sont beaucoup plus contestés.

Lorsqu'un maximum est précédé d'un minimum, il est parfois possible d'observer une phase instable intermédiaire entre les solides $< SG >_1$ et $< S >_2$ (32). La courbe vitesse-pression correspond à la juxtaposition des courbes de deux réactions différentes.

THOMAS et SOUSTELLE (33) proposent un mécanisme autocatalytique qui permet d'interpréter un maximum sur la courbe $v\ (P_G)$ sans supposer l'existence de phase intermédiaire. Le principe de ce mécanisme fait intervenir les processus réactionnels suivants.

1er processus : Une molécule G initialement dans le solide SG passe à l'état adsorbé à la surface de ce solide. Cette transition s'accompagne de la création d'un défaut dans le réseau superficiel du solide SG .

2ème processus : Le transfert à l'état gazeux de la molécule adsorbée peut se faire suivant trois chemins réactionnels parallèles (a), (b) ou (c).

a) Désorption simple de la molécule G adsorbée.

b) Départ de la molécule adsorbée par réaction avec une molécule G de la phase gazeuse. Il s'agit d'un mécanisme de désorption autocatalytique de type RIDEAL, où la molécule G peut s'associer à elle-même dans la phase adsorbée.

c) Libération de la molécule adsorbée par réaction avec une autre molécule G adsorbée sur le solide, suivant un mécanisme de type LANGMUIR-HINSHELWOOD.

3ème processus : L'accumulation des défauts créés par le départ de G dans le réseau cristallin superficiel du solide SG provoque la précipitation de la nouvelle phase $< S >_2$ .

Les auteurs admettent qu'une réaction puisse avoir lieu suivant deux chemins réactionnels parallèles simultanément : (a) et (b) ou (a) et (c).

Moyennant des hypothèses de calcul, il est possible de donner une expression analytique théorique $v\ (P_G)$ lorsque l'étape limitante de la réaction est fixée. Cette courbe $v\ (P_G)$ présente un maximum dans certains cas purs de cinétique du mécanisme de type RIDEAL (b) associés à la désorption directe (a).

Ces mécanismes généraux sont directement applicables aux réactions de décomposition d'un certain nombre d'hydrates où la molécule gazeuse, c'est-à-dire l'eau, est préformée à l'intérieur du solide initial. Par ailleurs, la dimérisation tion des molécules d'eau à l'état vapeur a été prouvée (19).

Mais en ce qui concerne la décomposition des carbonates, la molécule gazeuse est incluse dans l'anion $CO_3^{2-}$ . Le passage de cette molécule à l'état adsorbé est accompagné d'une rupture complexe de l'anion. D'autre part, l'aptitude à la dimérisation des molécules $(CO_2)$ n'est envisageable que dans des conditions très particulières.

L'adaptation du mécanisme général à la décomposition des carbonates doit donc faire l'objet de précautions spécifiques.

## II - Influence d'un gaz étranger

Le ralentissement d'une réaction de décomposition d'un solide par un gaz étranger G' a fait l'objet d'un petit nombre d'interprétations, toutes qualitatives.

L'adsorption du gaz étranger à l'interface réactionnel restreint le nombre de sites superficiels disponibles aux gaz émis et ralentit la vitesse de réaction. L'influence de G' sur la vitesse est donc directement liée à la

faculté d'adsorption de ce gaz et à la taille de ses molécules. Cette interprétation permet d'expliquer l'ordre souvent rencontré des vitesses de réaction $v_i$ en présence du gaz i (19, 24, 25), par exemple :

$$v_{He} > v_{N_2} > v_{Cl_2}$$

Dans le cas d'un régime diffusionnel dans les pores, un gaz étranger peut gêner le départ du gaz émis. Cette interprétation (24) s'apparente à la théorie de GARNER (34). Cet auteur adapte au cas d'un gaz étranger G' , l'effet d'impédance décrit par TOPLEY (35) dans le cas du ralentissement d'une réaction par la gaz G .

L'effet accélérateur d'un gaz étranger sur une réaction de décomposition est attribué à des causes diverses. Nous citons les deux principales interprétations.

a) Un gaz étranger, en particulier $H_2$ ou $H_2O$, peut modifier les échanges thermiques au niveau de l'échantillon. Une réaction de décomposition s'accompagne en général d'un effet endothermique. Il se crée un gradient de température entre l'interface réactionnel et l'extérieur de l'échantillon qui a pour conséquence de refroidir cet interface. Si le gaz G' est meilleur conducteur thermique que le gaz G , il peut atténuer ce gradient et donc accélérer la réaction.

Cette interprétation permet à SMITH et TOPLEY (36) d'expliquer l'augmentation de vitesse de la déshydratation du sulfate de cuivre pentahydraté en présence d'hydrogène. GUERIN (24) rend compte de la même façon de l'effet accélérateur de la vapeur d'eau sur la decomposition du carbonate de calcium.

b) La présence de vapeur d'eau dans l'enceinte réactionnelle peut apporter des étapes supplémentaires dans le mécanisme de la réaction par création en surface d'une phase instable.

SPENCER et TOPLEY (9) supposent que la décomposition du carbonate d'argent en présence de vapeur d'eau s'effectue après passage du carbonate par la phase métastable hydroxyde d'argent. Une interprétation analogue est donnée par MARGINEANU (27) pour la décomposition de l'hydrogénophosphate de diammonium et par DE SALLIER (28) pour la décomposition du dihydrogénophosphate de disodium β .

Nous nous proposons de généraliser et de formuler quantitativement ce type d'interprétation qui met en évidence l'accélération d'une réaction de décomposition d'un solide par un gaz étranger.

## III - Mécanisme catalytique d'une réaction de décomposition d'un solide en présence d'un gaz étranger

Le mécanisme envisagé s'apparente au mécanisme autocatalytique précédemment décrit (3ème partie, I). Les trois principaux processus sont maintenus, mais le second est modifié : la désorption de G de la surface du solide peut se faire suivant les cinq chemins réactionnels suivants :

a) Désorption directe
b) Désorption autocatalytique (type RIDEAL)
c) Désorption autocatalytique (type LANGMUIR-HINSHELWOOD)
d) Désorption catalysée par le choc d'une molécule du gaz étranger G' sur la molécule G adsorbée (type RIDEAL)
e) Désorption catalysée par réaction entre deux molécules G et G' adsorbées.

La réaction peut emprunter globalement un ou plusieurs de ces chemins parallèles. Sous vide par exemple, la désorption ne pourra se faire que suivant le chemin (a) ; en absence de gaz G et en présence de G' , il est possible de combiner les étapes (a), (d) et (e).

Dans les cas concrets, la formulation de ce mécanisme peut être compliquée par le fait que le gaz G' peut se dissocier en s'adsorbant sur le solide SG et donner naissance à des impuretés ionisées superficielles.

Au cours de la décomposition d'un carbonate dans une atmosphère humide, l'adsorption de la vapeur d'eau peut créer en surface des impuretés ioniques du type $HCO_3^-$ ou $OH^-$ qui se substituent aux anions superficiels $CO_3^{2-}$ du réseau.

Dans ces conditions, l'écriture détaillée du mécanisme doit être adaptée à chaque cas particulier. Les expressions théoriques $v\,(P_G)$ à $P_{G'} = C^{te}$ et $v\,(P_{G'})$ à $P_G = C^{te}$ qu'il est possible de calculer dans les cas purs de cinétique sont donc très variées.

## IV - Choix de l'étude de la décomposition du carbonate d'argent

Compte tenu des objectifs qui viennent d'être exposés, nous avons choisi d'étudier la décomposition du carbonate d'argent sous différentes atmosphères gazeuses.

Cette réaction constitue l'étape de régénération de l'oxyde d'argent qui est un des meilleurs absorbants connus du gaz carbonique à température ambiante; la recherche spatiale y porte beaucoup d'intérêt, et espère son utilisation pour éliminer le gaz carbonique produit dans les véhicules spatiaux (65, 66).

Les nombreuses études qui se rapportent à cette réaction ont permis d'établir que la vapeur d'eau accélère la vitesse de décomposition dans de grandes proportions.

Il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude expérimentale systématique et de confronter les résultats avec les théories précédentes sur le rôle de l'atmosphère gazeuse dans une réaction de décomposition d'un solide.

# TECHNIQUES EXPERIMENTALES

# DEFINITION DU SOLIDE

L'appareillage destiné aux mesures cinétiques a été adapté à l'établissement de différentes atmosphères contrôlées de gaz facilement condensables (vapeur d'eau, méthanol) ou non (gaz carbonique, oxygène).

L'analyse thermogravimétrique nous a fourni l'essentiel des mesures cinétiques.

Les phases en présence au cours de la réaction ont été identifiées par radiocristallographie et par spectroscopie infra-rouge.

Les effets thermiques et leur évolution dans le temps ont été mesurés en microcalorimétrie.

Nous avons procédé à une analyse de la pureté chimique des échantillons par spectroscopie d'absorption atomique.

## 1ère partie

## DESCRIPTION DES DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

### I - Thermogravimétrie

L'analyse thermogravimétrique est la méthode courante d'étude des processus cinétiques mettant en jeu un transfert de masse entre des phases condensées et une phase gazeuse. Dans le cas des réactions de décomposition des solides, cette technique précise l'évolution globale du phénomène, mais elle ne renseigne pas, en général, sur les perturbations en surface accompagnées d'effets massiques faibles.

## I-1 . Description de l'appareillage

L'appareil utilisé est représenté sur la figure 1. Il s'agit d'un peson MAC BAIN à ressort en quartz fabriqué par "QUARTZ et SILICE". La charge maximale est de 3 grammes et la sensibilité de $5,5 . 10^{-5}$ gramme . Le ressort est entouré d'une jaquette d'eau thermorégulée.

Un dispositif électromagnétique "SETARAM" permet simultanément la détection et la compensation de l'allongement du ressort (29).La nacelle porte-échantillon est ainsi immobilisée dans le four quand la masse évolue et sa température est rigoureusement constante au cours de la réaction.

Le volume du réacteur est artificiellement augmenté par un ballon de trois litres en verre "PYREX". L'accroissement de pression dû au dégagement de gaz carbonique au cours de la réaction pour 50 mg de carbonate d'argent est ainsi limité à 0,5 torr maximum.

Une pompe à palettes associée à une pompe à diffusion d'huile, permet de faire le vide dans l'enceinte réactionnelle jusqu'à $10^{-3}$ torr. Ce vide est contrôlé au moyen d'une jauge PIRANI.

Le dispositif d'entrée des gaz permet l'introduction de plusieurs d'entre eux simultanément. La pression totale est mesurée au moyen d'un manomètre à capacité "VARIAN MAT" jusqu'à 200 torrs et d'un manomètre à membrane "BOURDON" pour les pressions supérieures.

Les pressions des gaz facilement condensables sont obtenues par la méthode du point froid : un ballon en verre à double enveloppe thermostatée est relié à l'enceinte réactionnelle. La tension de vapeur du liquide (eau ou méthanol) que contient ce ballon fixe la pression du gaz correspondant. L'ensemble de l'installation est thermorégulé à une température supérieure à celle du ballon pour éliminer tout point de condensation.

Le chauffage de l'échantillon est réalisé par un four vertical. Ce four est refroidi par une jaquette d'eau et sa température est commandée par un programmateur-régulateur "SETARAM PRT 3 000".

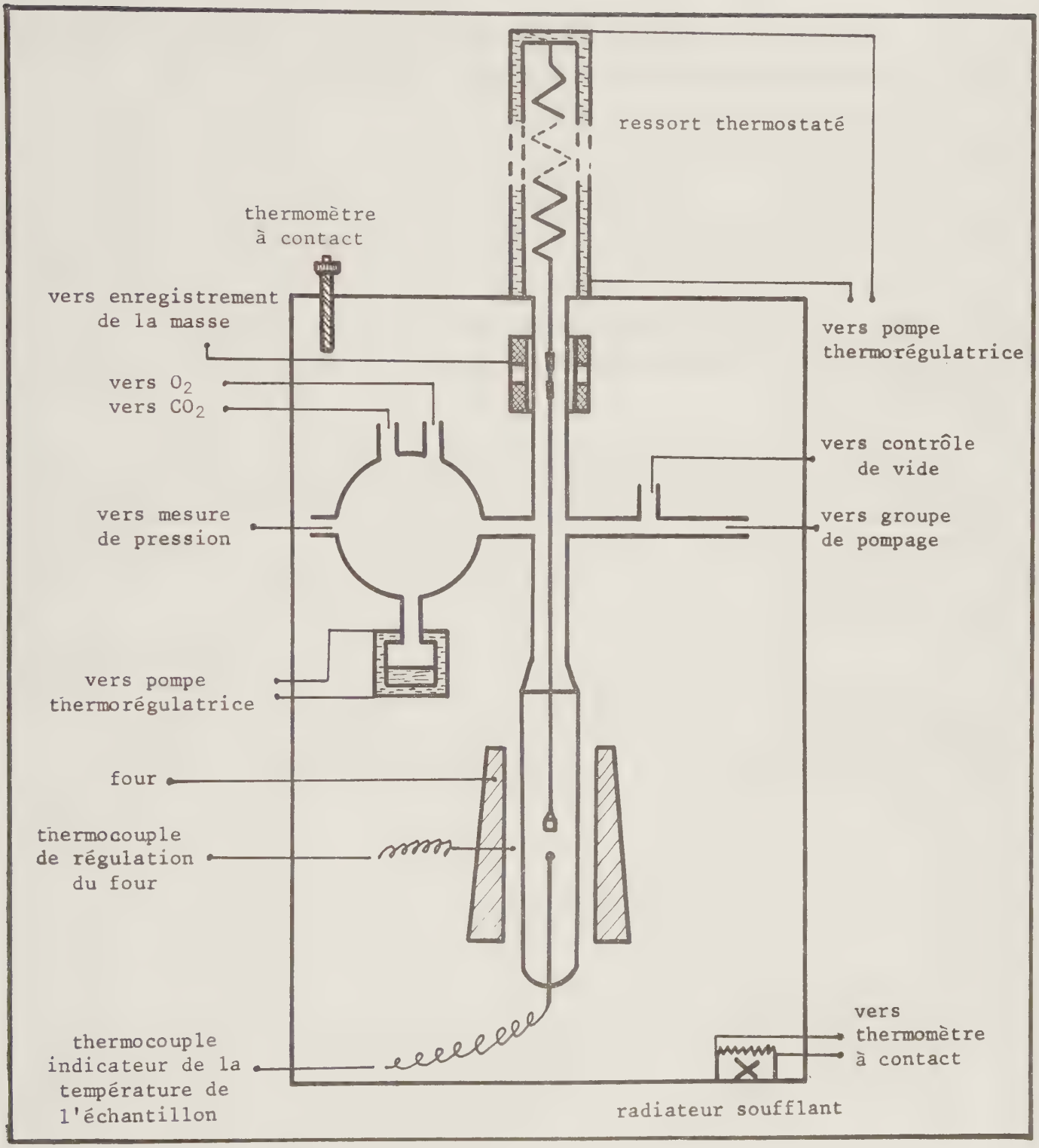



*Figure 1*

Schéma du peson Mac Bain

La température du produit est détectée par un thermocouple en fer-constantan situé à proximité de la nacelle dans le tube porte-échantillon.

On enregistre simultanément la masse et la température de l'échantillon sur un enregistreur galvanométrique "SEFRAM" à deux voies.

## I-2 . Nature de l'échantillon

Nous avons utilisé pour nos mesures un produit commercial "carbonate d'argent LABOSI, pour analyses". Ce produit est conservé à l'abri de la lumière. La poudre a été tamisée et nous avons sélectionné la fraction de grains comprise entre 200 et 315 microns de diamètre. L'observation microscopique a fait apparaître que la poudre de carbonate d'argent se présente sous la forme d'agrégats de micrograins.

Pour les mesures effectuées en analyse thermogravimétrique, la masse des échantillons est de 50 mg. La poudre est déposée en une pellicule très fine dans le fond d'une nacelle en quartz.

## I-3 . Mode opératoire

La reproductibilité des mesures est liée à la répétition identique des conditions opératoires ainsi qu'à une grande stabilité de la température et de la pression au cours de la réaction. Pour tenir compte de ces deux impératifs, nous avons régulièrement suivi le même processus de mise en condition de l'échantillon :

1) Le vide ($10^{-3}$ torr) est créé dans le réacteur à température ambiante. La durée du temps de pompage est de 100 minutes minimum.

2) Une pression de 600 torrs de gaz carbonique est introduite dans l'enceinte réactionnelle. Les conditions thermodynamiques sont alors telles que la décomposition est bloquée au cours de la mise en température de l'échantillon.

3) Le produit est porté à la température de l'expérience par une programmation rapide.

4) L'atmosphère désirée est alors établie dans le réacteur par pompage d'une partie du gaz présent. Cette dernière opération, quasi instantanée, définit l'instant zéro de la réaction.

Une légère variante de ce processus est nécessaire lorsqu'on veut réaliser une expérience en présence d'un mélange gazeux comportant un gaz condensable. L'établissement d'une pression de vapeur d'eau ou de méthanol n'est rapide que dans le vide, sinon la vitesse d'évaporation est lente et la réaction n'a plus lieu dans des conditions isobares. Dans ce cas, à l'issue de la troisième phase du précédent processus, nous avons opéré comme suit :

4') On fait le vide très rapidement dans le réacteur.
5') La vapeur d'eau est introduite ; on attend la stabilisation de la pression.
6') La pression définitive de gaz carbonique est établie.

Il ne faut pas plus d'une minute pour ces trois nouvelles phases. Nous avons vérifié que l'établissement du vide pendant une durée très courte, à la température de l'expérience, ne modifie pas la cinétique de la réaction.

## II - Radiocristallographie

Nous avons caractérisé par radiocristallographie les phases en présence au cours de la décomposition du carbonate d'argent sous différentes atmosphères gazeuses.

Pour cette étude, nous avons utilisé un diffractomètre "C.G.R. THETA 60" équipé d'un compteur proportionnel. La raie $K\alpha_1$ du cuivre de longueur d'onde 1,5405 Å est sélectionnée par un monochromateur à cristal courbe.

L'échantillon se présente sous la forme d'une poudre fine pastillée. Il est placé dans un four à résistance de "Kanthal" (licence C.N.R.S., invention BARRET et GERARD). La programmation de température est réalisée au moyen d'un appareil "SETARAM RT 64" relié au four par un thermocouple en fer-constantan.

Pour l'établissement d'une atmosphère contrôlée, le four est en liaison avec une pompe à palettes et avec une double entrée de gaz. Un manomètre à membrane permet la mesure des hautes pressions. Le vide est contrôlé par un tube à

décharge PFÜCKER qui s'éteint lorsque la pression de gaz résiduel devient inférieure à $10^{-2}$ torr.

Les pressions de vapeur d'eau sont obtenues par un dispositif analogue à celui utilisé en thermogravimétrie.

Les diffractogrammes et la température de l'échantillon sont enregistrés simultanément sur un enregistreur potentiométrique "MECI" à deux voies.

Nous avons poursuivi deux buts distincts dans cette étude radiocristallographique :

1) Affinement des paramètres cristallins des phases en présence.

2) Détermination des phases intermédiaires éventuellement formées au cours de la réaction de décomposition du carbonate d'argent.

La précision recherchée pour le premier type de mesures a nécessité des conditions opératoires donnant la sensibilité maximale. Les diffractogrammes ont été obtenus pour la vitesse de rotation du goniomètre la plus lente (1°/40 mn). Un étalon interne de poudre d'argent a été introduit dans les échantillons. L'analyse des enregistrements pour la détermination des paramètres cristallins a été soumise à l'ordinateur "PHILIPS P 1100". Le programme d'affinement des paramètres est fondé sur la méthode des moindres carrés (39).

Pour le second type de mesures, nous avons fait appel à la technique "du balayage". Nous avons choisi une amplitude de balayage suffisamment large (9-33°) pour détecter toutes les modifications éventuelles des phases en présence.

## III - Spectroscopie infra-rouge

La spectroscopie infra-rouge permet l'analyse de l'échantillon et précise la nature de certaines liaisons chimiques.

Le spectre d'absorption a été tracé à l'aide d'un spectrophotomètre "PERKIN ELMER 451". Cet appareil permet de balayer les nombres d'onde compris entre 4 000 et 250 $cm^{-1}$. Les échantillons à analyser sont broyés et dispersés dans une pastille de bromure de potassium.

## IV - Microcalorimétrie

La mesure de l'effet thermique qui accompagne la décomposition du carbonate d'argent a été réalisée au moyen d'un microcalorimètre "CALVET" modèle haute température. Cet appareil est adapté à la mesure sous atmosphère contrôlée (40).

Nous avons pu suivre l'évolution des effets thermiques de la réaction dans des conditions isobares et isothermes pour une pression de gaz carbonique seul.

## V - Spectroscopie d'absorption atomique

La détection des impuretés cationiques dans notre échantillon de carbonate d'argent a fait l'objet d'une analyse en spectroscopie d'absorption atomique.

L'appareil est un "PERKIN ELMER 303".

*2ème partie*

# CARACTERISATION DES PHASES DE LA REACTION

$$Ag_2CO_3 \rightleftarrows Ag_2O + [CO_2]$$

Différents auteurs (9, 14) signalent que le comportement cinétique du carbonate d'argent est fonction de son mode de préparation. Nos mesures ont porté sur un même échantillon de carbonate d'argent commercial.

## I - Analyse chimique

Les teneurs en cations étrangers dans notre carbonate d'argent, déterminées par spectroscopie d'absorption atomique, se sont toutes révélées inférieures aux limites de détection. Les mesures ont porté sur un ensemble de cations et en particulier ceux qui ont une grande probabilité de se substituer à l'argent en raison de leur encombrement stérique et de leur position dans la classification périodique ($Zn^{2+}$, $Cd^{2+}$, etc...).

| Eléments | Cu | Ni | Zn | Cd | Cr | Fe | Mn | Na | V |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Limite de détection en % massique | $< 2.10^{-3}$ | $< 2.10^{-3}$ | $4.10^{-4}$ | $5.10^{-3}$ | $2.10^{-3}$ | $2.10^{-3}$ | $10^{-3}$ | $2.10^{-4}$ | $4.10^{-2}$ |

La perte de masse qui accompagne la décomposition du carbonate d'argent sous pression de gaz carbonique et à des températures inférieures à 193°C a été mesurée en thermogravimétrie. Cette perte de masse correspond exactement au départ d'une molécule de $CO_2$ par molécule de carbonate. Le carbonate d'argent ne se présente donc pas sous la forme d'un carbonate basique qui serait une solution solide entre l'hydroxyde et le carbonate.

## II - Structure cristalline des phases $Ag_2CO_3$ et $Ag_2O$

Le carbonate d'argent cristallise dans le système monoclinique et appartient au groupe spatial $P_{2_1}$ (41, 42, 43). Dans les fiches J.C.P.D.S. (36), les valeurs suivantes sont attribuées aux paramètres de la maille cristalline :

$a = 4,836$ Å $\qquad c = 3,235$ Å

$b = 9,555$ Å $\qquad \beta = 92,64°$

Nos mesures ont fourni les résultats rassemblés dans le tableau 1. Les distances $d_{obs}$ et $d_{calc}$ entre les plans réticulaires considérés correspondent aux valeurs déterminées respectivement à partir des paramètres de référence des fiches J.C.P.D.S. et des paramètres affinés à l'ordinateur.

Les résultats obtenus sur notre produit diffèrent peu des valeurs de référence :

$a = 4,827$ Å $\qquad c = 3,237$ Å

$b = 9,554$ Å $\qquad \beta = 92,46°$

Le volume de maille correspondant est de 149,13 $Å^3$ et la densité théorique de 6,13.

Tableau I

Exploitation du spectre de diffraction sur le carbonate d'argent

| h | k | l | $d_{obs}$ en A° | $d_{calc}$ en A° | $I/I_o$ en % |
|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 2 | 0 | 4,8047 | 4,7767 | 18 |
| 1 | 1 | 0 | 4,3399 | 4,3047 | 15 |
| 0 | 1 | 1 | 3,0835 | 3,0634 | 5 |
| -1 | 0 | 1 | 2,7474 | 2,7410 | 45 |
| 1 | 3 | 0 | 2,6656 | 2,6573 | 100 |
| 1 | 1 | 1 | 2,5661 | 2,5394 | 5 |
| 2 | 0 | 0 | 2,4261 | 2,4110 | 20 |
| 0 | 4 | 0 | 2,3839 | 2,3884 | 12 |
| -1 | 2 | 1 | 2,3839 | 2,3774 | 12 |
| 2 | 1 | 0 | 2,3277 | 2,3377 | 11 |
| 0 | 3 | 1 | 2,2753 | 2,2691 | 33 |
| 2 | 2 | 0 | 2,1605 | 2,1524 | 9 |
| 1 | 3 | 1 | 2,0412 | 2,0297 | 11 |
| 2 | 3 | 0 | 1,9280 | 1,9222 | 11 |
| 2 | 0 | 1 | 1,8753 | 1,8944 | 3 |
| 2 | 1 | 1 | 1,8753 | 1,8582 | 3 |
| -1 | 4 | 1 | 1,8010 | 1,8007 | 5 |
| 1 | 5 | 0 | 1,7826 | 1,7763 | 14 |
| 2 | 4 | 0 | 1,6954 | 1,6968 | 3 |
| -2 | 3 | 1 | 1,6776 | 1,6778 | 10 |
| 0 | 5 | 1 | 1,6399 | 1,6451 | 11 |
| 2 | 3 | 1 | 1,6238 | 1,6281 | 3 |
| 0 | 1 | 2 | 1,5909 | 1,5944 | 11 |
| 0 | 6 | 0 | 1,5909 | 1,5922 | 11 |
| -2 | 4 | 1 | 1,5310 | 1,5216 | 3 |
| 1 | 6 | 0 | 1,5074 | 1,5120 | 3 |
| -3 | 0 | 1 | 1,4659 | 1,4647 | 2 |
| -3 | 1 | 1 | 1,4410 | 1,4478 | 4 |

Dans toute l'étendue du domaine de pression et de température étudiée, nous avons suivi l'évolution des phases cristallines au cours de la réaction. La phase finale est toujours l'oxyde d'argent $Ag_2O$ pouvant contenir des traces d'argent métallique cristallisé.

L'oxyde d'argent cristallise dans le système cubique et appartient au groupe spatial $P_{n3m}$ (44,45,46).

Le tableau 2 présente nos résultats expérimentaux sur une poudre d'oxyde d'argent préparée par décomposition du carbonate en thermogravimétrie. L'affinement du paramètre à partir de la valeur donnée par les fiches J.C.P.D.S. (39) :

$$a = 4,736 \text{ Å}$$

conduit à attribuer pour notre produit la valeur :

$$a = 4,740 \text{ Å}$$

La densité théorique correspondante est :

$$d = 7,21$$

La décomposition du carbonate conduit donc bien à la phase oxyde d'argent sans phase intermédiaire détectable. Nous justifierons par la suite la présence des traces d'argent métallique observées.

## III - Analyse par spectroscopie d'absorption infra-rouge

Le spectre d'absorption infra-rouge du carbonate d'argent dans la zone des radiations comprises entre 4 000 et 400 $cm^{-1}$ présente les particularités suivantes :

- Pour des nombres d'onde compris entre 400 et 2 000 $cm^{-1}$ (fig. 2), nous retrouvons un spectre identique à celui présenté par NYQUIST et KAGEL (47), et en particulier les bandes $\nu_1$, $\nu_2$, $\nu_3$ et $\nu_4$ à 1 070, 880, 1 440 et 700 $cm^{-1}$ caractéristiques des fréquences de vibration de l'ion $CO_3^{2-}$ (48).

Tableau II

Exploitation du spectre de diffraction de l'oxyde d'argent

| h | k | l | $d_{obs}$ en A° | $d_{calc}$ en A° | $I/I_o$ en % |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 1 | 0 | 3,336 | 3,351 | 4 |
| 1 | 1 | 1 | 2,738 | 2,737 | 100 |
| 2 | 2 | 0 | 1,6737 | 1,6758 | 18 |
| 3 | 1 | 1 | 1,4283 | 1,4292 | 12 |
| 2 | 2 | 2 | 1,3668 | 1,3683 | 6 |
| 3 | 3 | 1 | 1,0884 | 1,0874 | 4 |

- Pour des nombres d'onde compris entre 2 000 et 4 000 $cm^{-1}$, notre enregistrement représenté sur la figure 3 diffère de celui des auteurs précités. Une bande d'absorption large mais peu intense est observée vers 3 160 $cm^{-1}$. Elle peut être attribuée à la vibration des ions $OH^-$ ou $HCO_3^-$ . Elle est présente dans les spectres infra-rouge d'un certain nombre de carbonates basiques : $CsCO_3$ , $x\ H_2O$ ; $K_2CO_3$ , $x\ H_2O$ (47), mais son intensité est moindre dans le carbonate d'argent.

Nous avons constaté d'autre part l'absence de la bande d'absorption due à la déformation des molécules $H_2O$ et normalement située vers 1 600 $cm^{-1}$.

Ces observations permettent de supposer la présence d'eau adsorbée sous forme dissociée à la surface du carbonate SLAGER (49) est arrivé à une conclusion semblable.

BARNES et STONE (14, 29, 50) à partir d'une étude cinétique ont suggéré l'existence d'impuretés anioniques du type $OH^-$ ou $HCO_3^-$ dans la masse de la phase carbonate d'argent.

Nous devrons tenir compte de ces observations pour expliquer le rôle de la vapeur d'eau sur la cinétique de décomposition du carbonate d'argent.

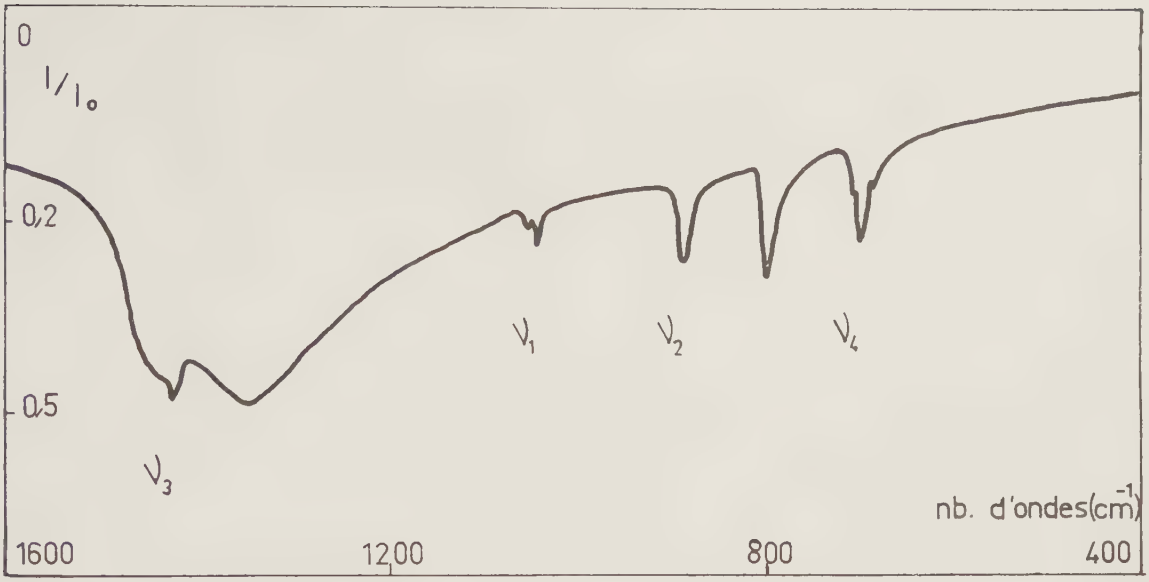



*Figure 2*

Spectre d'absorption infra-rouge de $Ag_2CO_3$

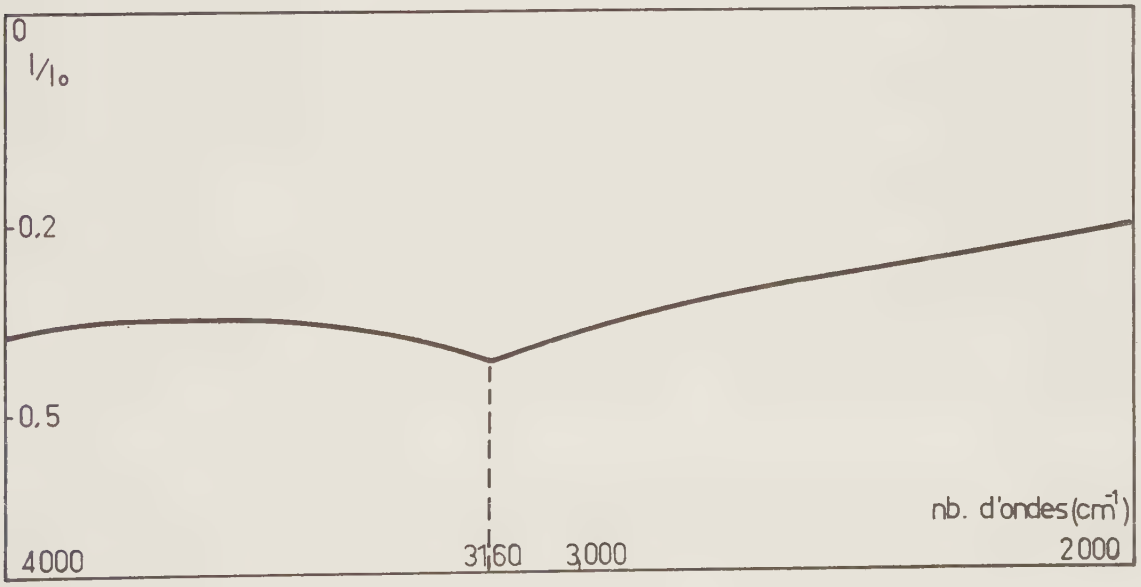



*Figure 3*

Spectre d'absorption infra-rouge de $Ag_2CO_3$

# ETUDE EXPERIMENTALE DE LA DECOMPOSITION DU CARBONATE D'ARGENT

# RESULTATS THERMODYNAMIQUES ET CINETIQUES

La décomposition du carbonate d'argent a fait l'objet de nombreuses études fondamentales. Des questions essentielles ont été abordées : détermination du régime cinétique, influence de la pression de gaz carbonique ou de la vapeur d'eau, conséquences sur la cinétique d'impuretés dans le réseau du carbonate, etc.. Nous allons résumer les principaux résultats qui ont été publiés.

## *1ère partie*

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Nous connaissons le diagramme d'équilibre du système $Ag_2CO_3$ - $Ag_2O$ par les études de DRAKE et BENTON (51). Ces travaux ne font pas état de l'existence de plusieurs phases pour le carbonate. Pourtant, un certain nombre d'auteurs (52, 65) signalent l'existence de plusieurs "carbonates d'argent" en fonction de la méthode de préparation. Ces carbonates se distinguent par la morphologie et la taille de leurs cristallites, par leur température de décomposition qui peut varier dans des proportions considérables (de 150°C à 300°C d'après BARNES (14)) et par les phénomènes thermiques qui accompagnent le départ du gaz carbonique.

Toutefois l'analyse radiocristallographique ne met en évidence qu'une seule phase carbonate d'argent et les comportements précédents doivent être attribués à des seules considérations cinétiques.

La détermination de l'expression analytique qui traduit les courbes d'évolution-degré d'avancement $\lambda$ en fonction du temps $t$ et de la constante de vitesse $k$ est controversée.

SPENCER et TOPLEY (9) rendent compte de leurs courbes par la loi de propagation d'un interface sur des particules sphériques :

$$\sqrt[3]{1 - \lambda} = 1 - kt$$

Dans certaines conditions de température et de pression ces auteurs signalent un écart à cette loi qu'ils attribuent à un régime de diffusion de $CO_2$ à travers l'oxyde d'argent formé.

Les auteurs russes BOLDYREV (10) et KADLEC (52) attribuent plutôt la loi d'EROFEEV (5) à leurs courbes expérimentales :

$$\lambda = 1 - \exp(- kt^n)$$

où $n$ est un exposant empirique.

Ces deux expressions ne traduisent en fait qu'une partie de la courbe d'évolution. Elles ne s'appliquent qu'entre des limites restreintes pour le degré d'avancement et dans ce domaine les représentations graphiques des deux lois sont très voisines. Le désaccord entre les auteurs est significatif du caractère formel des précédentes équations.

SPENCER et TOPLEY (9) donnnent une expression quantitative de l'influence de la pression $P$ de gaz carbonique sur la vitesse de réaction. Leurs courbes expérimentales obéissent à la loi homographique :

$$v = \alpha \frac{(P_o - P)}{1 + \beta P}$$

où $P_o$ représente la pression d'équilibre à la température de l'expérience. Cette loi est applicable aux trois isothermes 214°C, 193°C, 173°C mais les auteurs signalent des écarts pour les basses pressions de $CO_2$ . D'autre part, les mesures sont effectuées en présence de vapeur d'eau et l'influence de ce gaz n'est pas étudiée de façon quantitative.

LEYKO et MACIEJEWSKI (23) explicitent la vitesse de nucléation $J$ par la relation :

$$\log J = \frac{A}{\log (P/P_o)^2}$$

Le rôle de la vapeur d'eau sur la cinétique de décomposition a préoccupé un grand nombre d'auteurs. Certains pensent que la reproductibilité des mesures n'est satisfaisante que si la réaction a lieu dans une atmosphère humide (9). La vitesse est alors accrue, ce que constate aussi BARNES (14) mais pour une certaine catégorie d'échantillons seulement, préparés dans des conditions bien précises. Nous reviendrons sur les différentes interprétations attribuées au rôle catalytique de la vapeur d'eau.

Il est possible de créer des défauts de type cationique dans le cristal en substituant des cations étrangers $Cd^{2+}$ (10, 53) ou $Y^{3+}$ (65) aux cations $Ag^{+}$ . De la même façon qu'en présence de vapeur d'eau, la réaction de décomposition est alors accélérée.

Enfin, de nombreux auteurs ont soumis le carbonate d'argent à une analyse thermique différentielle (54,56,57,66). BARNES (58) dans une synthèse, constate que le départ de $CO_2$ se traduit par un important phénomène endothermique précédé d'un effet endothermique beaucoup moins intense et réversible. Un troisième pic exothermique inexpliqué précède le départ de $CO_2$ sur le thermogramme. L'importance relative de ces différents effets thermiques est fonction du mode de préparation de l'échantillon.

En conclusion, les différentes études expérimentales montrent la complexité de la décomposition du carbonate d'argent. Mais l'absence d'étude systématique d'influence des paramètres n'a pas permis aux auteurs d'élaborer une théorie quantitative sur le mécanisme intime de la réaction.

## *2ème partie*

## DECOMPOSITION SOUS PRESSION DE GAZ CARBONIQUE

L'influence de la pression de gaz carbonique et celle de la température ont été mesurées en thermogravimétrie. Nous avons fait appel à la microcalorimétrie sous atmosphère contrôlée pour compléter nos résultats sur le régime cinétique de la réaction.

La précision des mesures cinétiques, en milieu hétérogène particulièrement, est assez limitée. La reproductibilité de nos mesures est fonction des conditions expérimentales et très généralement elle est améliorée quand les phénomènes se déroulent lentement et que les conditions thermodynamiques sont voisines de l'équilibre. Dans les cas les plus défavorables, nous avons obtenu une précision de l'ordre de 15 % en valeur relative sur les mesures de vitesse. Les courbes vitesse-pression qui s'en déduisent ne sont donc significatives que de l'évolution des grandeurs seulement.

## I - Allure des courbes d'évolution

Nous avons tracé des séries de courbes d'évolution, degré d'avancement en fonction du temps, dans des conditions isobares et isothermes.

A la température de 169°C et pour des pressions comprises entre 0 et 80 torrs, ces différentes courbes demeurent affines entre elles (fig. 4). De la même façon, sous pression de $CO_2$ nulle et pour des températures évoluant de 145°C à 193°C, l'affinité est encore vérifiée (fig. 5). Nous pouvons donc écrire :

$$\lambda = f(t) \cdot g(P, T)$$

Il suffit donc de considérer une seule de ces courbes pour caractériser le régime cinétique de la réaction, c'est-à-dire la fonction $f$.

Nous avons constaté qu'aucune expression analytique simple pour $f$ ne peut rendre compte du résultat expérimental, à moins d'en restreindre le domaine d'application à de faibles variations du degré d'avancement. Nous ne pouvons donc pas trancher la controverse des auteurs précités sur ce point et notre étude s'est bornée à la détermination de la fonction $g(P, T)$.

Nous avons comparé l'évolution de la vitesse en fonction du temps, obtenue par points en thermogravimétrie et mesurée directement en microcalorimétrie (fig. 6). Notre comparaison porte donc sur les deux courbes :

$$\frac{d(\Delta m)}{dt} = v(t) \qquad \text{et} \qquad \frac{d(\Delta H)}{dt} = v'(t)$$

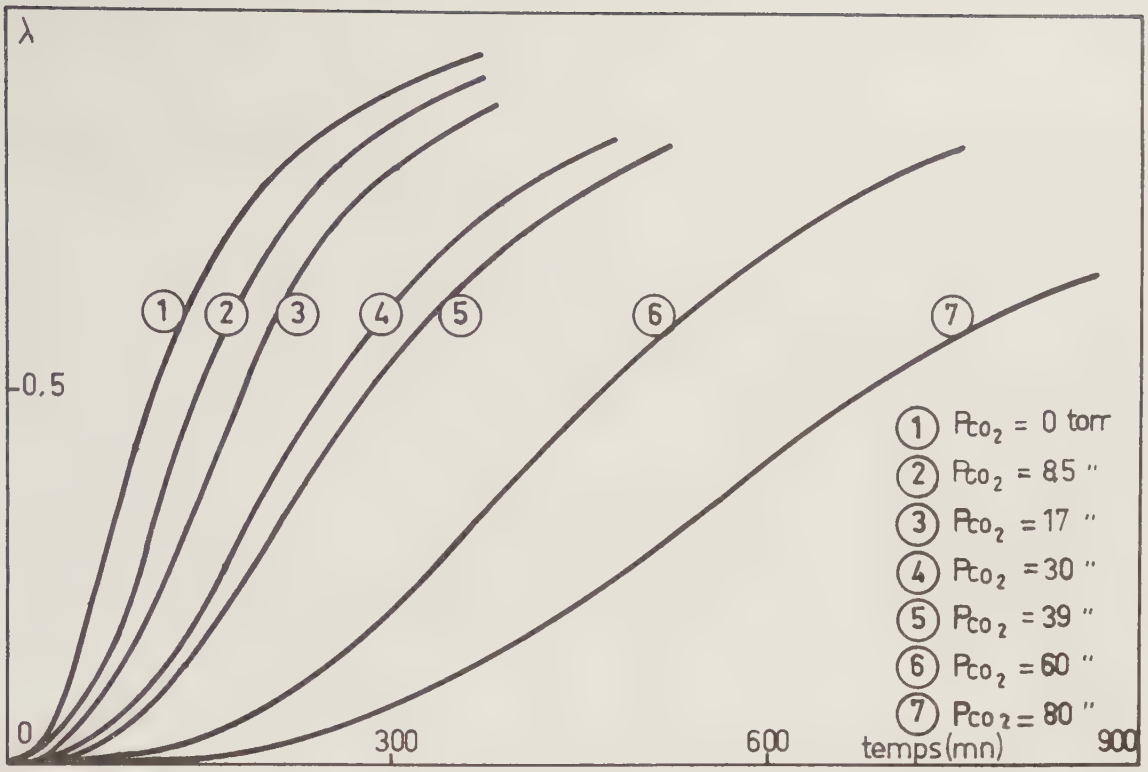



*Figure 4*

Décomposition du carbonate d'argent

Isothermes 169°C, influence de la pression

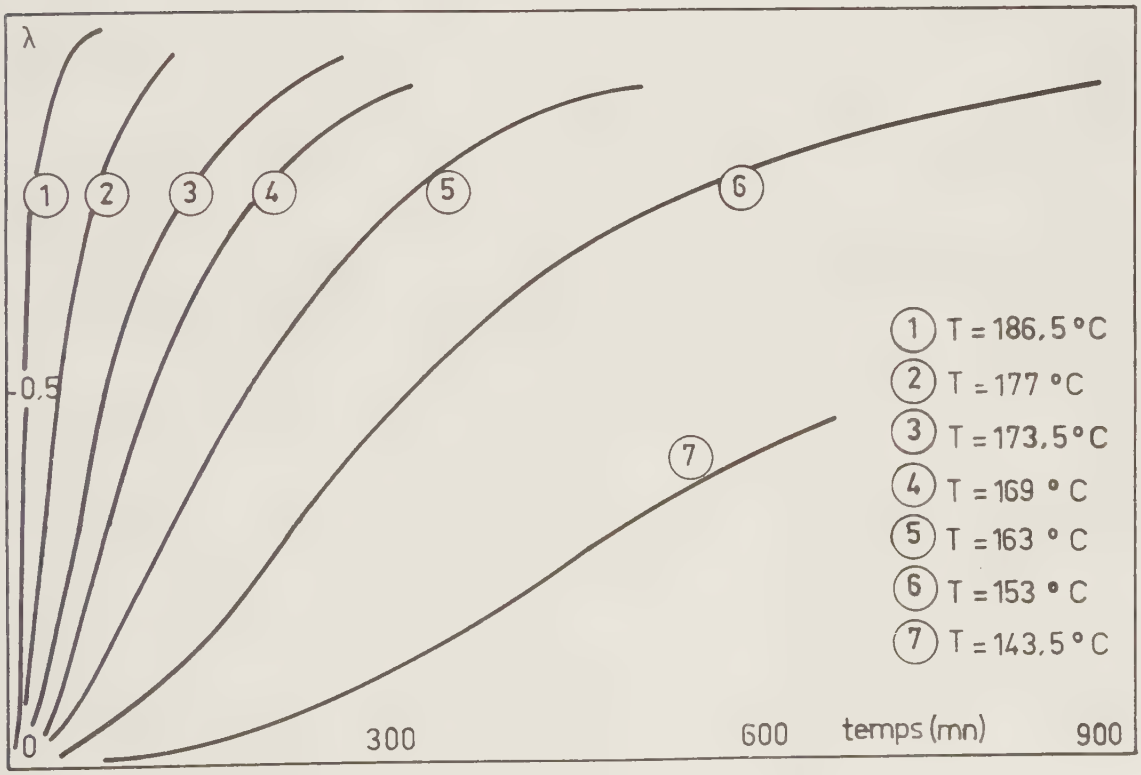



*Figure 5*

Décomposition du carbonate d'argent

sous vide, influence de la température

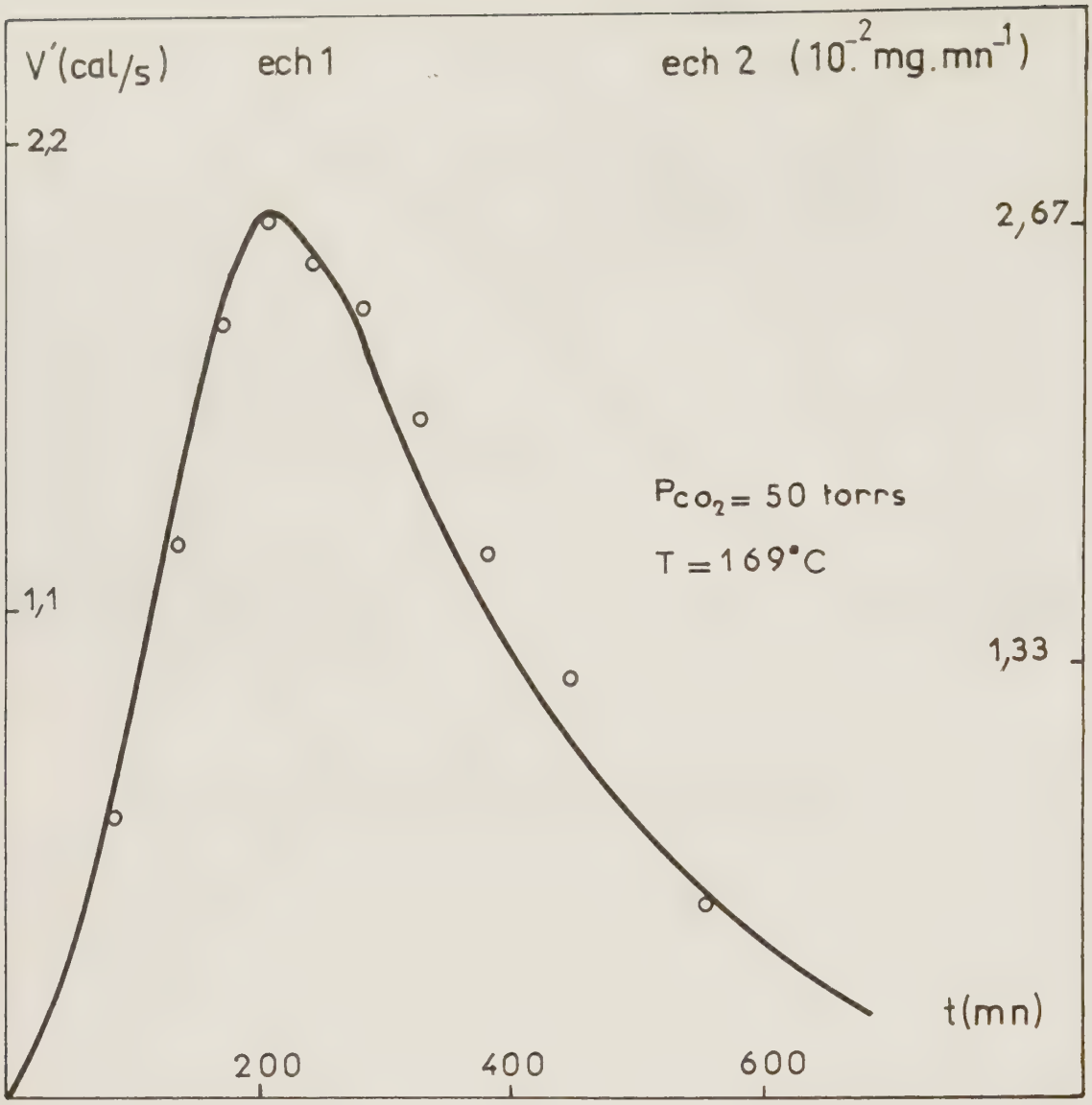



*Figure 6*

Comparaison des analyses microcalorimétriques et thermogravimétriques

1 : —— Courbe obtenue en microcalorimétrie v' (t)

2 : o Points expérimentaux obtenus en A.T.G v (t)

Les mesures sont faites séparément ; nous avons essayé de reproduire des conditions expérimentales aussi voisines que possible ($P_{CO_2}$ = 50 torrs ; T = 169°C). Sur les deux graphiques, les ordonnées sont ajustées de façon que les deux vitesses maximales soient égales.

La superposition satisfaisante des deux courbes indique que nous sommes en présence d'un phénomène quasi-stationnaire sans accumulation d'espèces intermédiaires. Dans ce cas, la loi vitesse-temps ne dépend pas de la méthode de mesure (30).

L'intégration de l'enregistrement microcalorimétrique nous donne la valeur de la variation d'enthalpie au cours de la réaction :

$\Delta H = 20 \pm 1$ kcal/mole

Compte tenu des valeurs fournies par KUBACHEWSKI (59) pour les chaleurs spécifiques des constituants de la réaction, la variation d'enthalpie précédente peut être assimilée à la valeur standard.

## II - Influence du "temps de maintien sous vide"

Nous avons déjà expliqué que les courbes d'évolution, degré d'avancement en fonction du temps, dépendent d'un grand nombre de paramètres autres que la température et la pression. Ces courbes ne caractérisent donc pas un produit seulement mais aussi l'ensemble des conditions opératoires.

Parmi les paramètres empiriques susceptibles d'influer sur la réaction étudiée, nous avons constaté que les courbes d'évolution dépendent des conditions de mise en température et pression de l'échantillon, et en particulier du temps pendant lequel le vide est maintenu dans le réacteur dans la première phase d'une mesure (cf. Chap. II, 1ère partie).

La figure 7 montre que la vitesse mesurée pour un degré d'avancement de 40 % croît avec le temps de maintien sous vide dans des proportions importantes.

Au-delà de cent minutes, la vitesse n'est plus affectée par cette condition opératoire et nous avons tenu compte de cette valeur empirique pour effectuer l'ensemble des mesures.

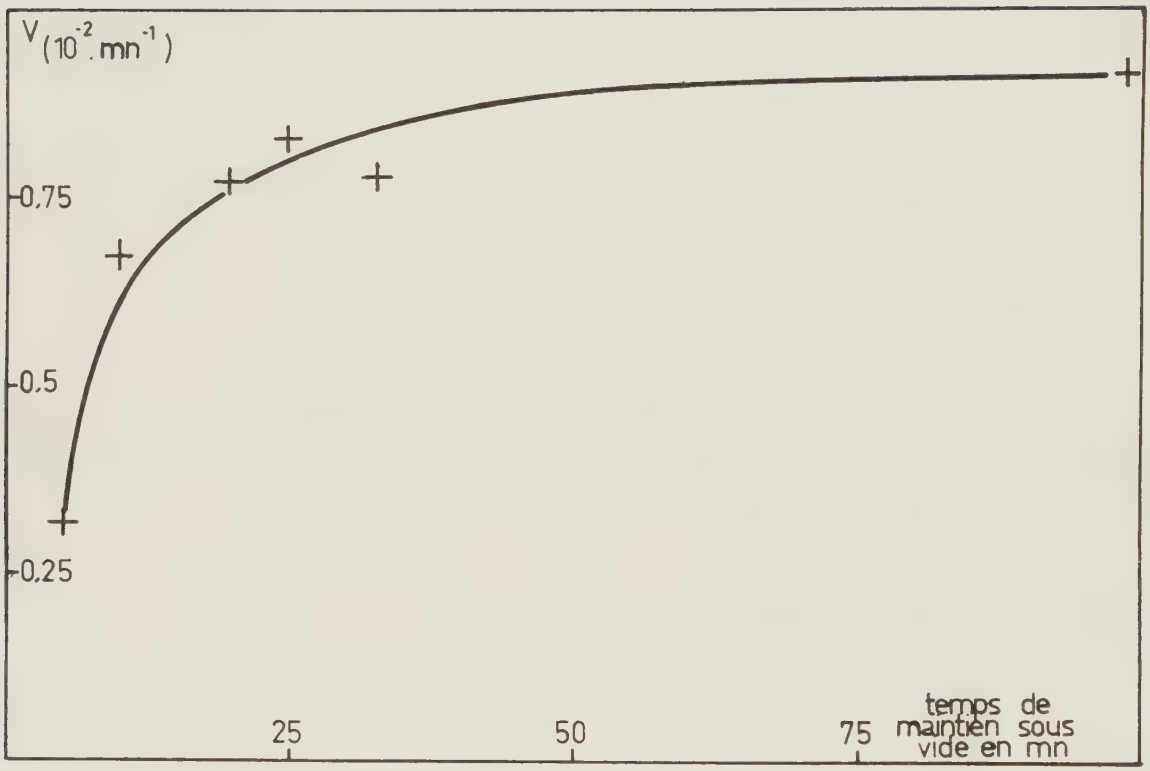



*Figure 7*

Influence du temps de maintien sous vide sur la vitesse de réaction

## III - Influence de la température

Nous avons suivi l'évolution de la vitesse de la réaction sous une pression nulle ; cette vitesse croît continuement avec la température de 145 à 193°C (fig. 8).

Nous avons reporté en coordonnées d'ARRHENIUS les précédents résultats : ln v = f (1/T) (fig. 9). Les points expérimentaux ne sont pas alignés. Deux hypothèses peuvent être admises à priori :

*Hypothèse 1* : La loi d'ARRHENIUS est suivie et il apparaît deux énergies d'activation apparentes distinctes autour de la température critique de 170°C :

$T < 170°C$ $\qquad E_a = 24$ kcal/mole

$T > 170°C$ $\qquad E_a = 57$ kcal/mole

*Hypothèse 2* : La loi d'ARRHENUIS n'est pas suivie en raison de la complexité du mécanisme de la réaction et de la loi vitesse-température. Dans ce cas, la détermination d'une énergie d'activation apparente n'a pas de sens.

Nous montrerons qu'il est possible de choisir entre ces deux hypothèses qui sont également compatibles avec nos premiers résultats expérimentaux.

## IV - Influence de la pression de gaz carbonique

Nous avons effectué deux séries de mesures isothermes à 169°C et 193°C pour des pressions comprises respectivement entre 0 et 80 torrs et 0 et 200 torrs. Les courbes vitesse-pression sont reportées sur les figures 10 et 11.

La comparaison des vitesses mesurées pour un même degré d'avancement de 40 % est indépendante de ce degré d'avancement et appelle les commentaires suivants :

- A 169°C, la vitesse décroît continuement en fonction de la pression de $CO_2$ , mais on observe un point d'inflexion sur la courbe.

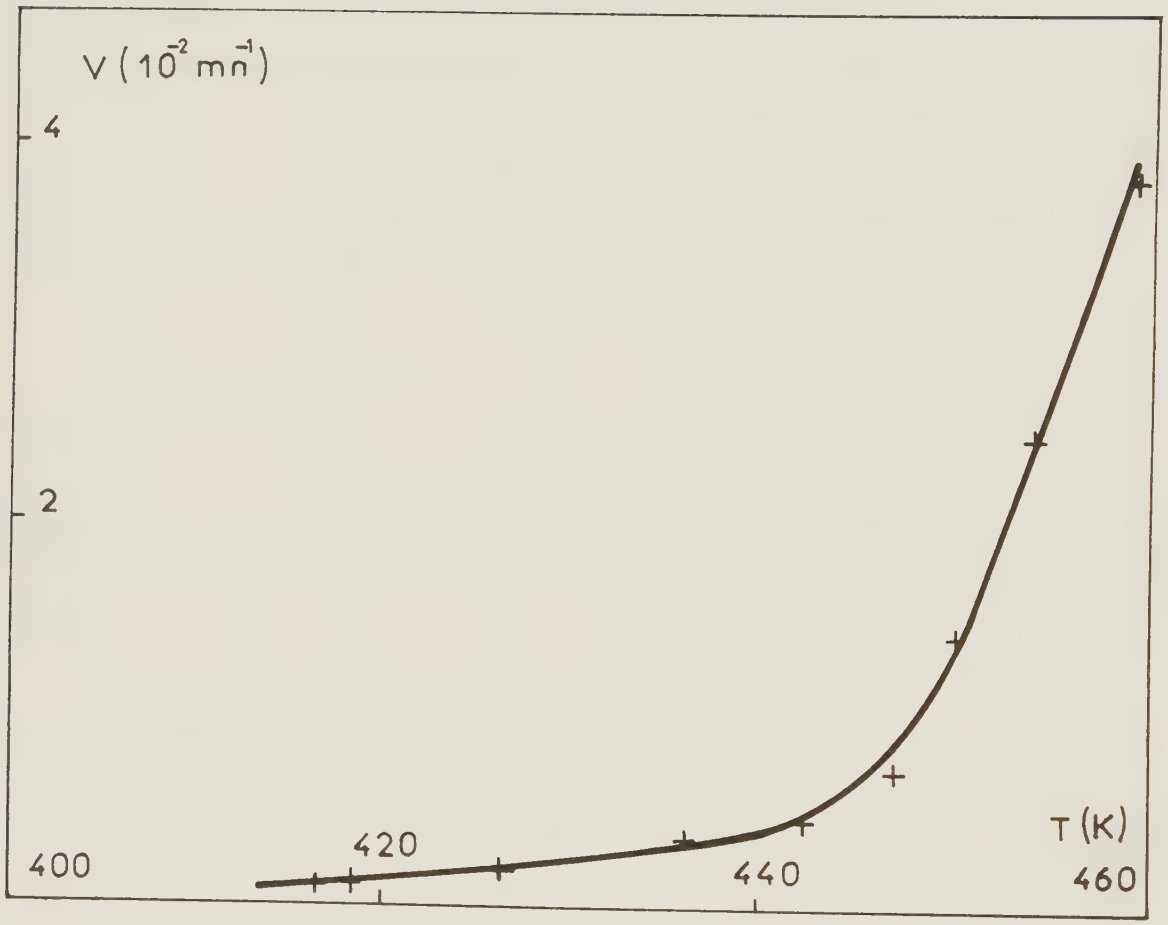



*Figure 8*

Influence de la température
sur la vitesse de décomposition

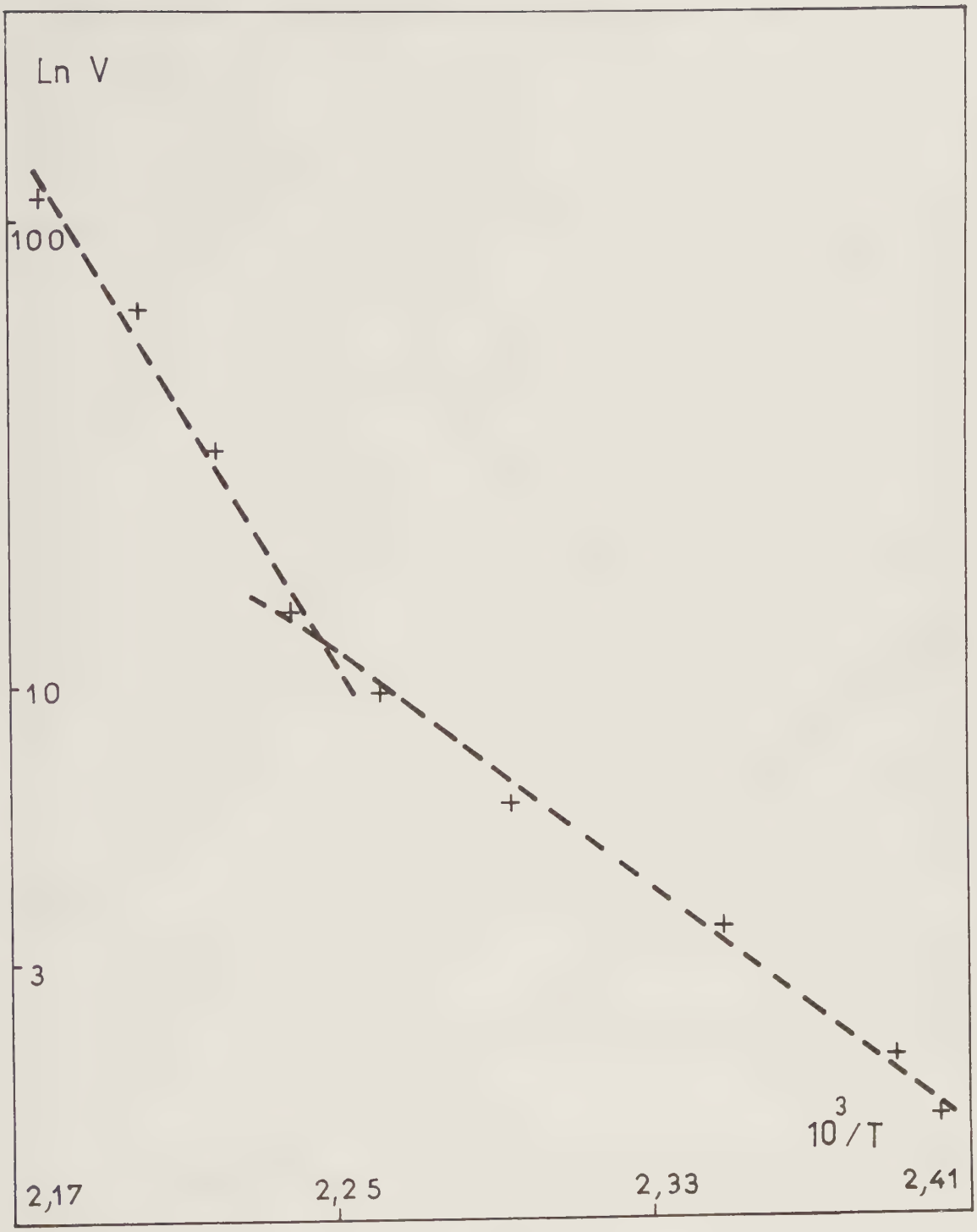



*Figure 9*

Influence de la température
sur la vitesse en coordonnées d'ARRHENIUS

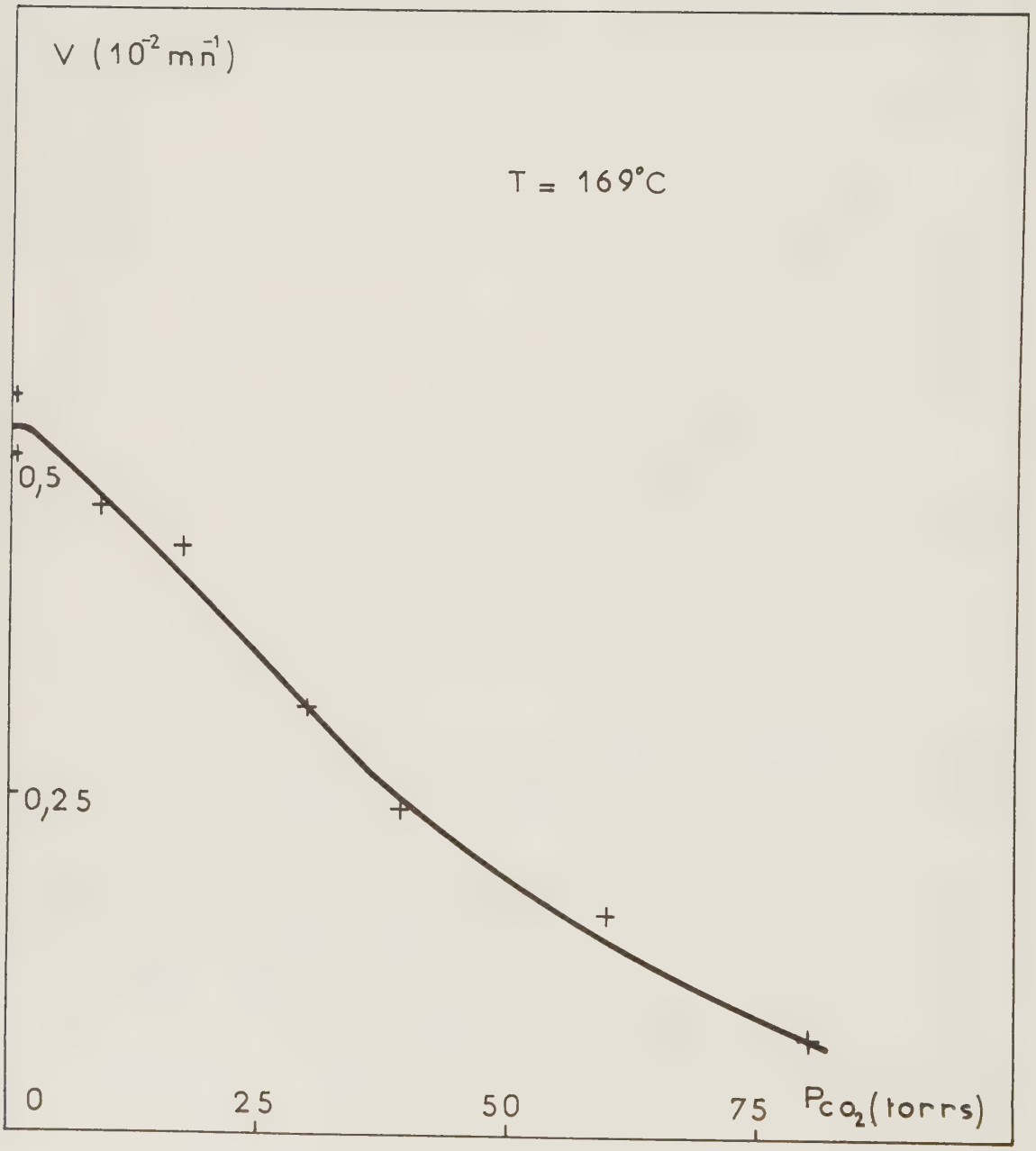



*Figure 10*

Influence de la pression de gaz carbonique sur la vitesse, à degré d'avancement constant

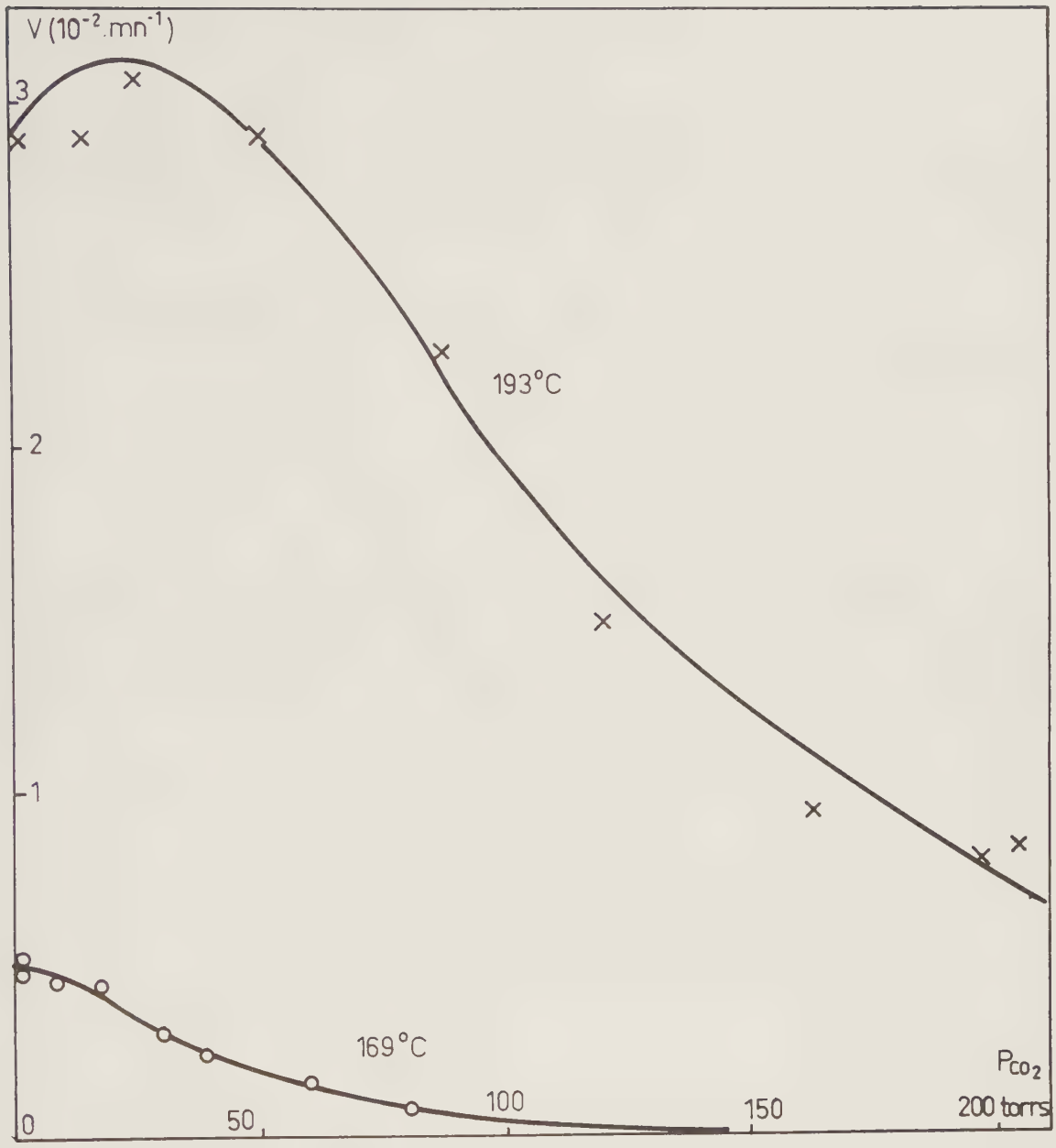



*Figure 11*

Influence de la pression de gaz carbonique sur la vitesse, à 169°C et à 193°C

Les courbes correspondent aux expressions théoriques :

$$v = \frac{(\alpha' + \beta' P)(P_o - P)}{\gamma' + P^2}$$

- A 193°C, la vitesse est peu fonction de la pression lorsque celle-ci est faible (< 50 torrs). Ensuite, elle décroît continuement.

Nous avons reporté sur un même graphique l'évolution de la vitesse avec la pression réduite $P/P_o$ pour les deux températures considérées (fig. 12). $P_o$ désigne la pression d'équilibre de la réaction et nous préciserons ultérieurement la méthode de détermination de $P_o$.

Nos courbes expérimentales vitesse-pression échappent donc à l'expression homographique de SPENCER-TOPLEY :

$$v = \frac{\alpha (P_o - P)}{1 + \beta P}$$

Elles sont à rapprocher des résultats obtenus sur certains hydrates où la vitesse peut croître quand augmente la pression du gaz de la réaction, c'est-à-dire la vapeur d'eau. Il est probable que le mécanisme de la réaction est assez complexe.

*3ème partie*

## DECOMPOSITION EN PRESENCE DU MELANGE GAZ CARBONIQUE-VAPEUR D'EAU

L'analyse radiocristallographique ne fait pas apparaître de phase intermédiaire cristallisée lorsque la réaction de décomposition du carbonate d'argent a lieu dans une atmosphère humide.

La vapeur d'eau répond donc au critère de "gaz étranger" à la réaction.

### I - Modification du régime cinétique par la vapeur d'eau

La présence de vapeur d'eau dans le réacteur modifie l'allure des courbes d'évolution isobares et isothermes. L'utilisation de la représentation en coordonnées réduites : $\lambda = f(t/t_{0,5})$ où $t_{0,5}$ représente le temps de demi-réaction, met clairement en évidence ce phénomène (fig. 13).

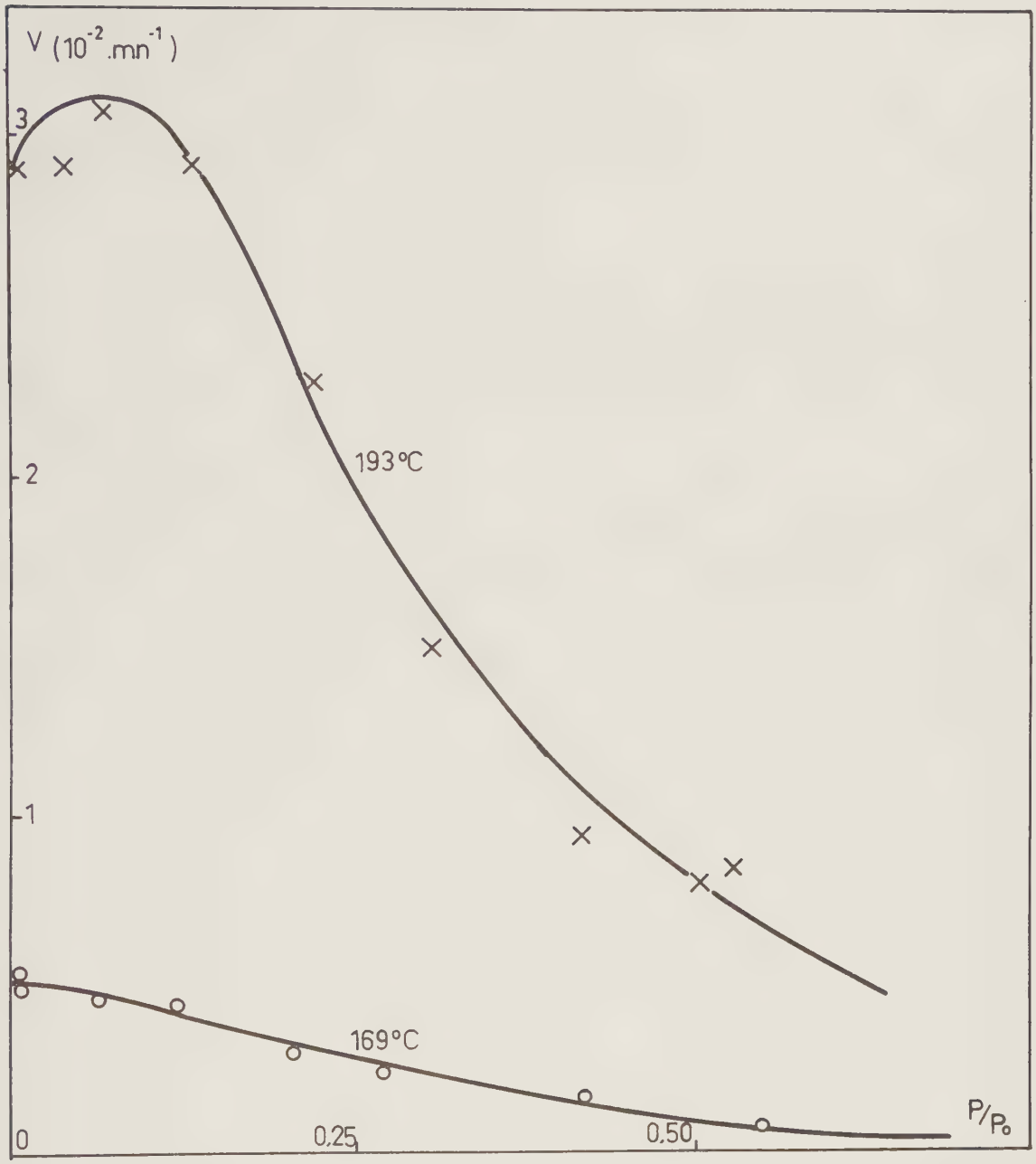



*Figure 12*

Influence de la pression réduite de gaz carbonique sur la vitesse

Les courbes correspondent aux expressions théoriques

$$v = \frac{(\alpha' + \beta' P)(P_0 - P)}{\gamma' + P_2}$$

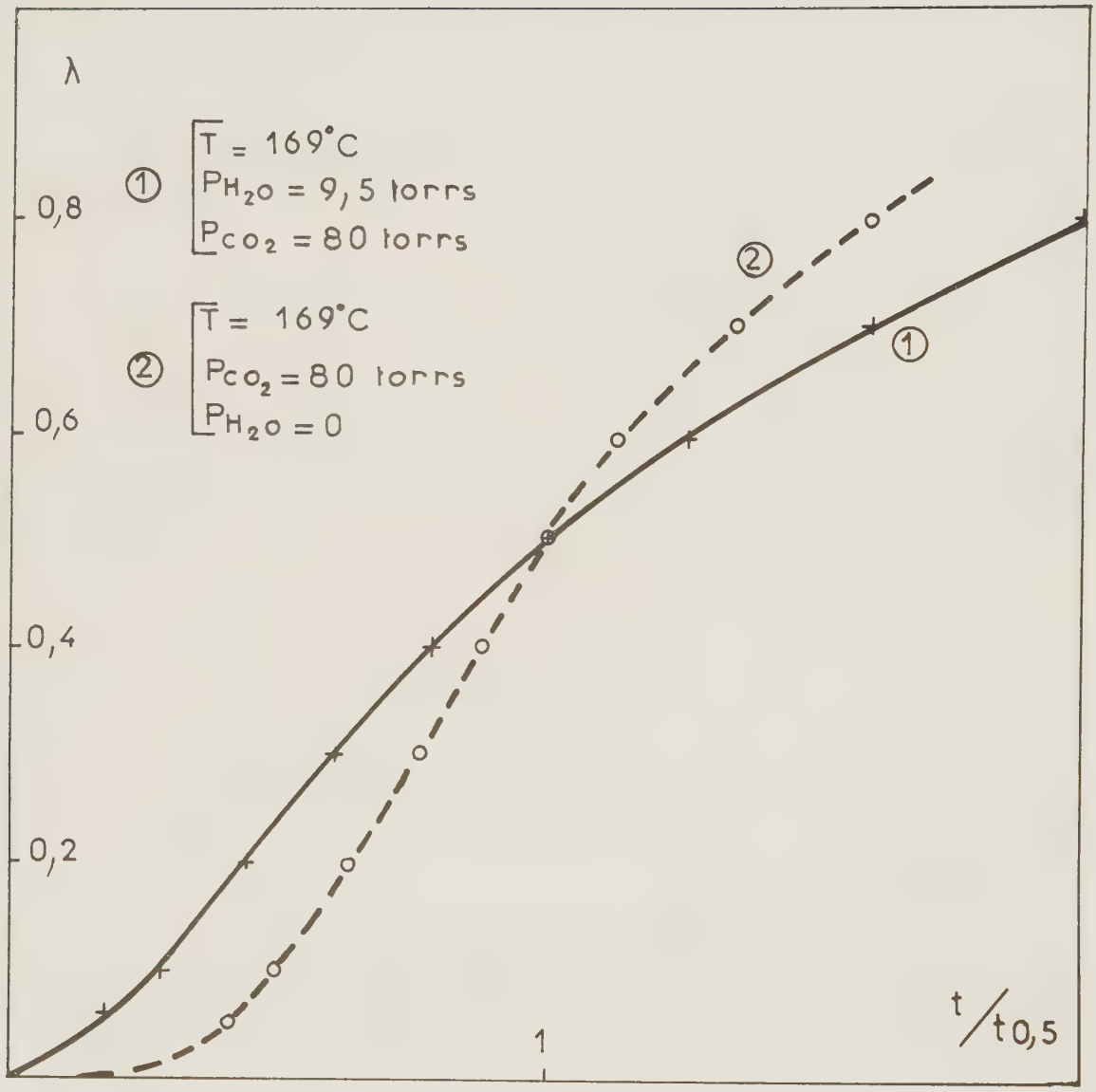



*Figure 13*

Non affinité des courbes d'évolution
en présence et en absence de vapeur d'eau

$t_{0,5}$ est le temps de demi-réaction

En d'autres termes une famille de courbes d'évolution obtenue en présence de vapeur d'eau n'est plus affine avec une famille de courbes obtenue sous pression de gaz carbonique seul. Toute comparaison entre des vitesses de réaction mesurées en présence et absence de vapeur d'eau sera fonction du degré d'avancement choisi pour la mesure et ne sera pas significative de l'ensemble des courbes d'évolution.

Cette observation nous permet d'envisager une modification du régime cinétique due à la vapeur d'eau. La figure 13 montre que la période d'accélération est nettement diminuée dans une atmosphère humide.

## II - Rôle catalytique de la vapeur d'eau

Nous avons cherché à caractériser l'influence de la vapeur d'eau sur la vitesse de la réaction, en établissant les deux courbes suivantes :

$v = f(P_{CO_2})$ à $P_{H_2O} = C^{te}$

$v = f(P_{H_2O})$ à $P_{CO_2} = C^{te}$

### a) Variation de la vitesse en fonction de la pression de gaz carbonique pour une pression de vapeur d'eau donnée

La figure 14 rend compte de nos résultats expérimentaux à la température de 169°C et pour une pression de vapeur d'eau de 12,5 torrs.

La reproductibilité des mesures, et donc la précision des résultats, sont assez mauvaises pour les faibles pressions de $CO_2$ , c'est-à-dire lorsque la réaction est rapide. Il est possible que l'équilibre thermodynamique soit atteint lentement au niveau de la surface de l'échantillon. La reproductibilité redevient satisfaisante pour des pressions de $CO_2$ élevées lorsque la vitesse est plus lente.

La comparaison entre les courbes vitesse-pression en présence et en absence de vapeur d'eau a été représentée pour un degré d'avancement de 40 % (fig. 15

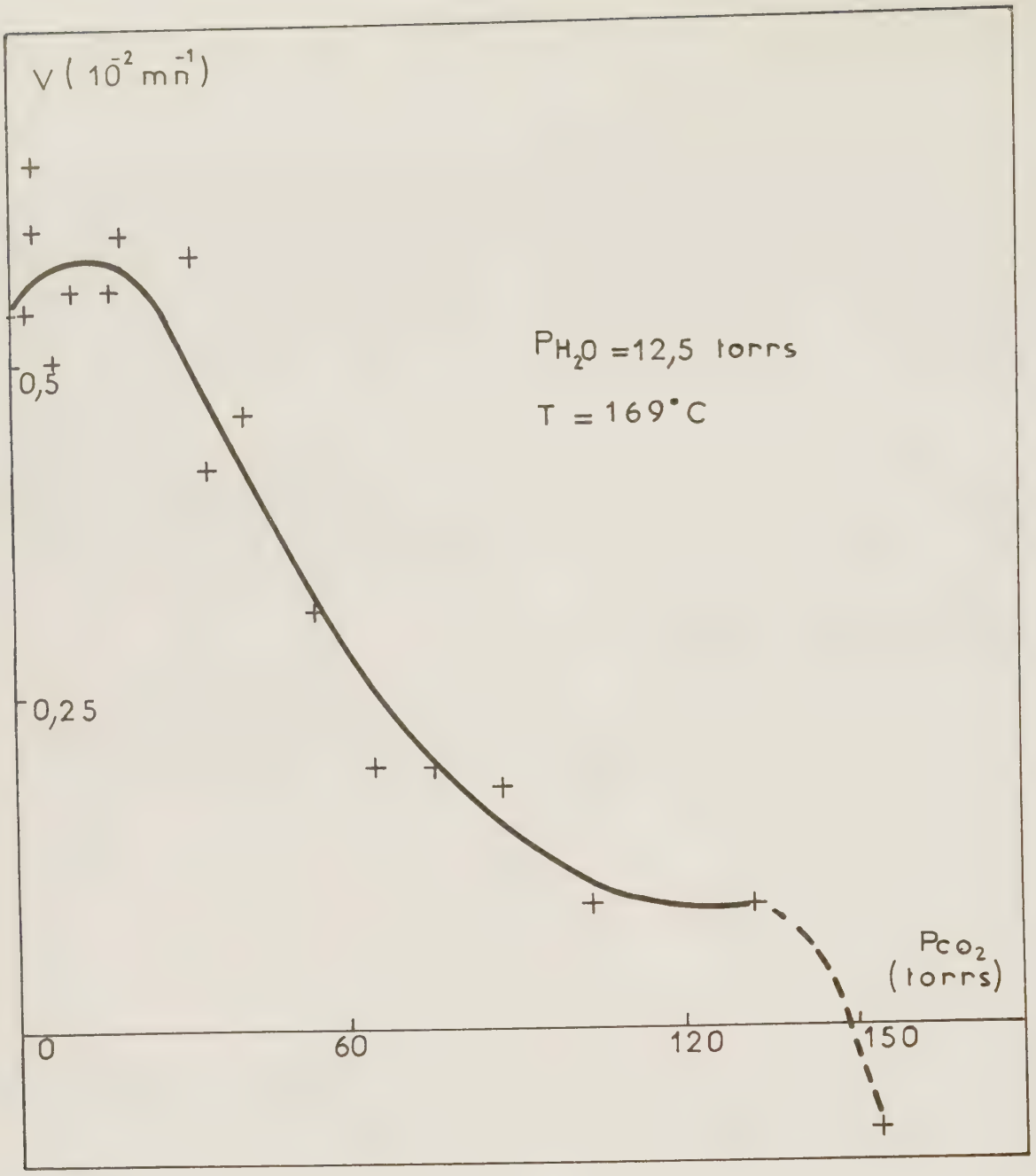



*Figure 14*

Influence de la pression de gaz carbonique
sur la vitesse de réaction en présence de vapeur d'eau

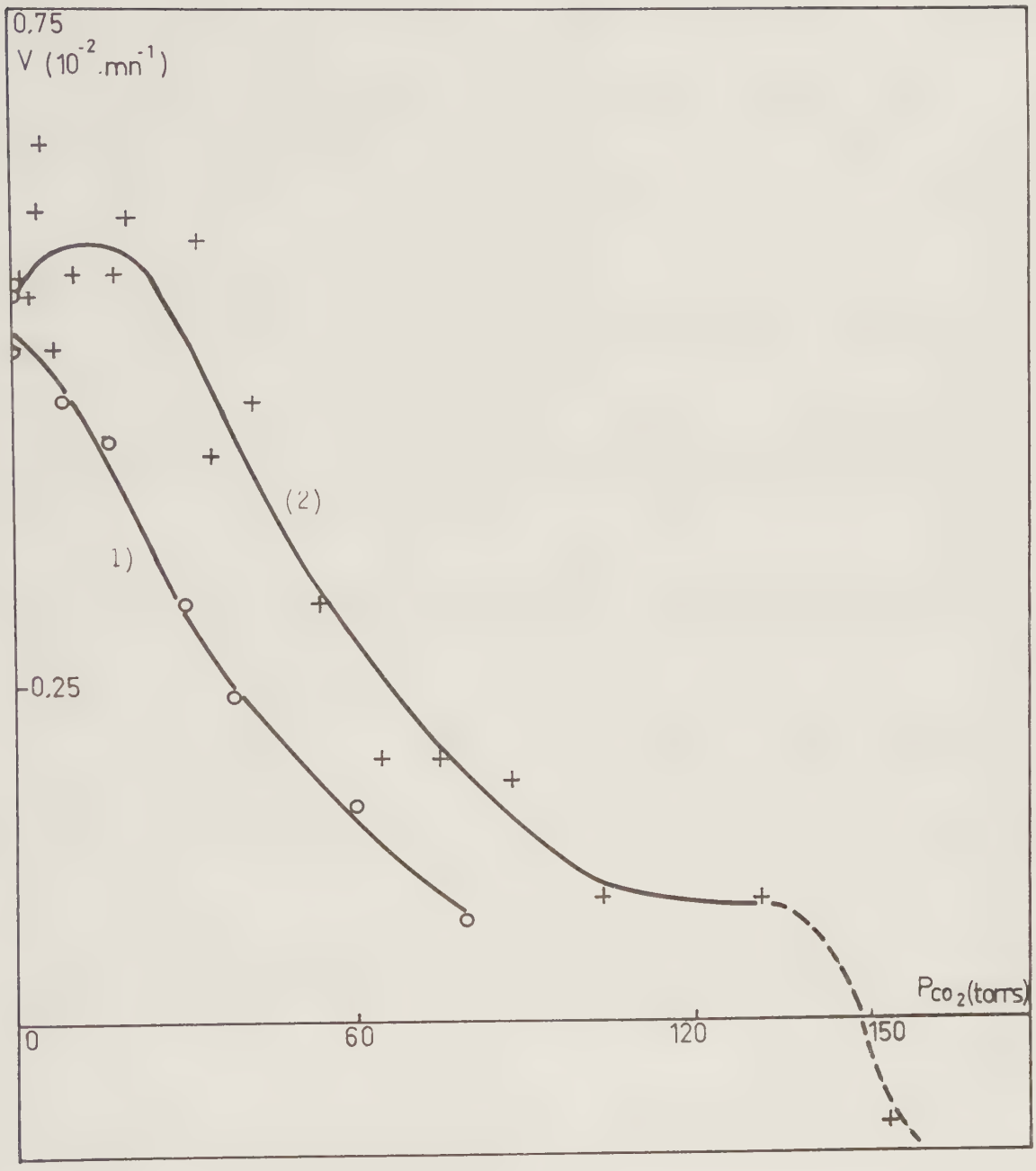



*Figure 15*

Comparaison de l'influence de la pression de gaz carbonique sur la vitesse en présence et en absence de vapeur d'eau

(1) $P_{H_2O} = 0$

(2) $P_{H_2O} = 12,5$ torrs

Elle suggère les commentaires suivants :

- La vitesse est régulièrement accrue par la présence de vapeur d'eau, sauf pour une pression de $CO_2$ nulle. Le même phénomène est observé si la mesure de vitesse est faite pour d'autres degrés d'avancement ; toutefois, cet accroissement est d'autant plus net que l'avancement de la réaction est faible.

- La courbe vitesse-pression en présence de vapeur d'eau semble passer par un maximum pour des faibles pressions de $CO_2$ ($10 < P_{CO_2} < 20$ torrs).

Pour des fortes pressions, cette courbe présente un palier alors que dans les mêmes conditions, la vitesse ne serait pas mesurable en présence de $CO_2$ seul.

Pour des pressions encore supérieures on peut observer la réaction inverse :

$$Ag_2O + (CO_2) \rightleftarrows Ag_2CO_3$$

ce que nous avons traduit sur le graphique par un brutal changement de signe de la vitesse.

Nous mettrons à profit cette dernière particularité de la courbe vitesse-pression pour la détermination précise des grandeurs thermodynamiques de la réaction.

b) Variation de la vitesse en fonction de la pression de vapeur d'eau pour une pression de gaz carbonique donnée

La courbe vitesse-pression de vapeur d'eau à 169°C et pour une pression de gaz carbonique de 80 torrs est représentée sur la figure 16.

Nous avons choisi une pression de $CO_2$ élevée parce que la reproductibilité des mesures est meilleure dans ces conditions. D'autre part, l'effet catalytique de la vapeur d'eau est d'autant plus net en valeur relative que la réaction est plus lente dans une atmosphère sèche (fig. 15).

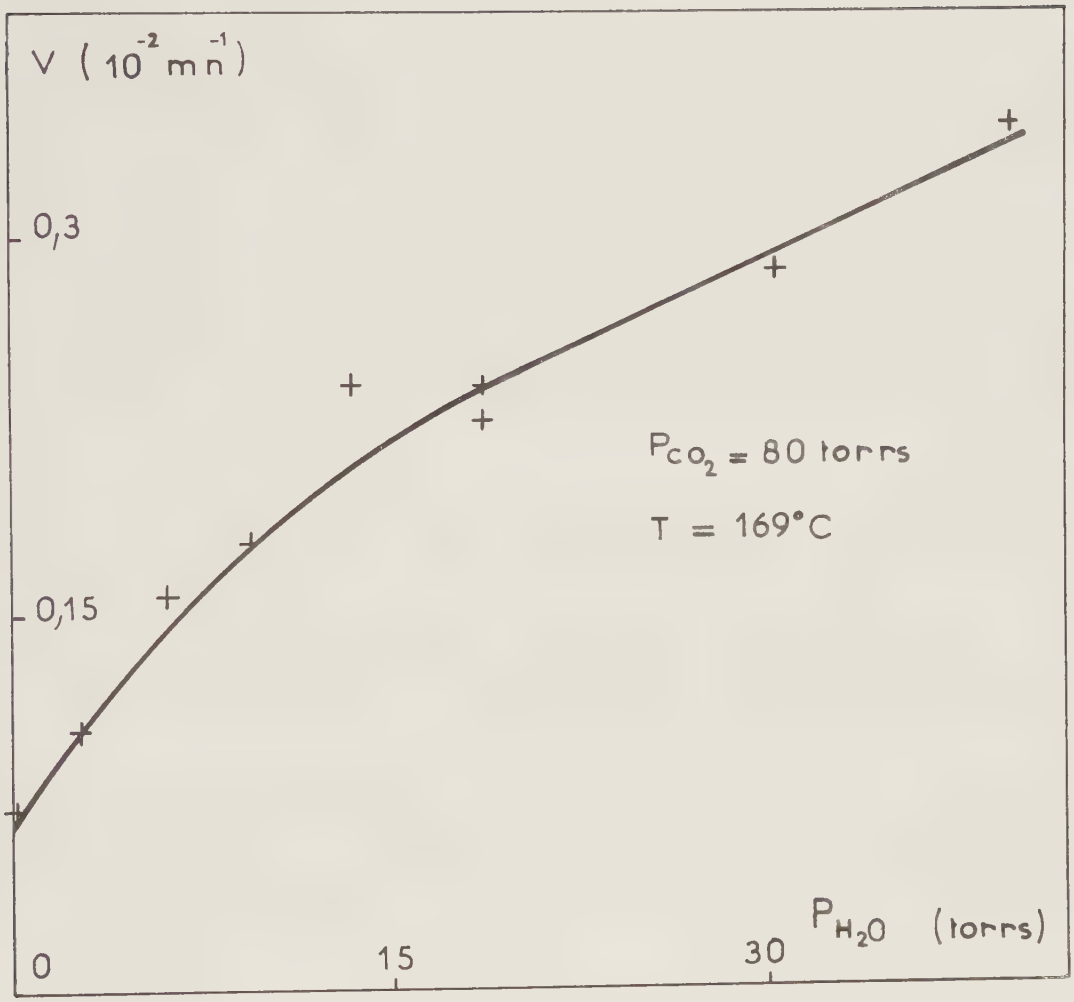



*Figure 16*

Influence de la vapeur d'eau sur la vitesse de réaction, en présence de gaz carbonique

Quelle que soit la pression non nulle de vapeur d'eau dans l'enceinte réactionnelle, les courbes d'évolution restent affines entre elles. La pression du gaz étranger $P_{H_2O}$ est donc une variable séparée dans l'expression :

$$\lambda = f(t) \cdot g(T, P_{CO_2}, P_{H_2O})$$

La courbe $v(P_{H_2O})$ à $P_{CO_2}$ = 80 torrs présente l'allure classique des courbes cinétiques d'adsorption. Compte tenu des limites imposées par notre appareillage expérimental, nous n'avons pu déterminer le caractère horizontal ou oblique de l'asymptote à la courbe pour les fortes valeurs de la pression d'eau.

L'effet catalytique de la vapeur d'eau est très important ; la présence de 40 torrs de vapeur d'eau multiplie à peu près par 5 la vitesse de la réaction. Nous allons mettre à profit cet effet pour une détermination précise du diagramme d'équilibre et des grandeurs thermodynamiques de la réaction.

*4ème partie*

# AFFINEMENT DU DIAGRAMME D'EQUILIBRE ET DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES DE LA REACTION

Dans une publication récente (60), nous avons rappelé les différentes méthodes dynamiques de détermination du diagramme d'équilibre d'un système univariant du type :

$$< SG >_1 \rightleftarrows < S >_2 + (G)$$

Nous allons confronter ces différentes méthodes dans le cas du système $Ag_2CO_3$ - $Ag_2O$ et nous nous proposons d'évaluer la compatibilité des résultats avec les grandeurs thermodynamiques établies pour la décomposition du carbonate d'argent.

## I - Diagramme d'équilibre obtenu par la méthode "des montées en température"

Un échantillon de carbonate d'argent est soumis à une augmentation linéaire de la température sous une pression $P_1$ de gaz carbonique. L'enregistrement

thermogravimétrique permet de déterminer la température $T_1$ à laquelle la courbe s'écarte de la ligne de base. Le couple $(P_1, T_1)$ est supposé appartenir au diagramme d'équilibre du système. Il suffit de recommencer la mesure pour d'autres valeurs $P_2, P_3, \ldots P_i \ldots$ pour tracer le diagramme d'équilibre $P_i (T_i)$ .

Cette méthode risque de conduire à une température de décomposition trop élevée pour une pression donnée.

Cette erreur systématique s'explique par l'allure des courbes d'évolution isobares et isothermes (fig. 4 et 5). Le début de la réaction met en évidence une période d'induction au cours de laquelle aucun effet dans la masse du solide n'est décelé par thermogravimétrie, bien que la réaction soit commencée.

Cette période d'induction, attribuée généralement à la germination de la phase nouvelle à la surface du solide, est d'autant plus longue que le système se trouve près des conditions de l'équilibre ou à des températures basses.

Le diagramme d'équilibre établi par cette méthode correspond donc en fait à la limite inférieure $P (T)$ où les effets massiques de la décomposition deviennent observables.

Nous avons reporté sur la figure 17 la courbe expérimentale obtenue.

L'équation de VANT'HOFF :

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)$$

Soit $$\ln P_o = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

nous permet de calculer les variations d'enthalpie et d'entropie de la réaction (fig. 18) :

$$\Delta H = 28 \text{ kcal/mole}$$

Cette valeur est nettement supérieure à la mesure au microcalorimètre CALVET :

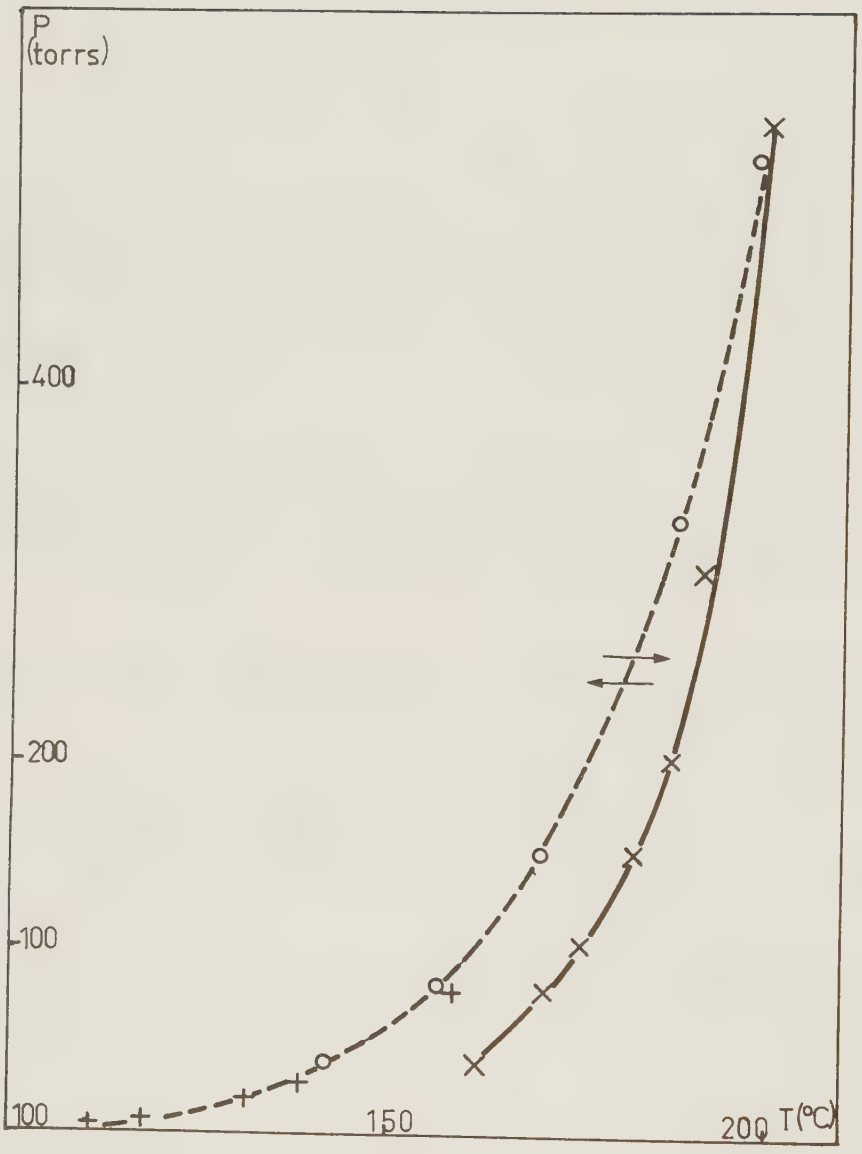



*Figure 17*

Diagramme d'équilibre $Ag_2CO_3/Ag_2O$

\+ d'après DRAKE et BENTON
o nos mesures avec catalyse par $H_2O$
X nos mesures en absence de vapeur d'eau

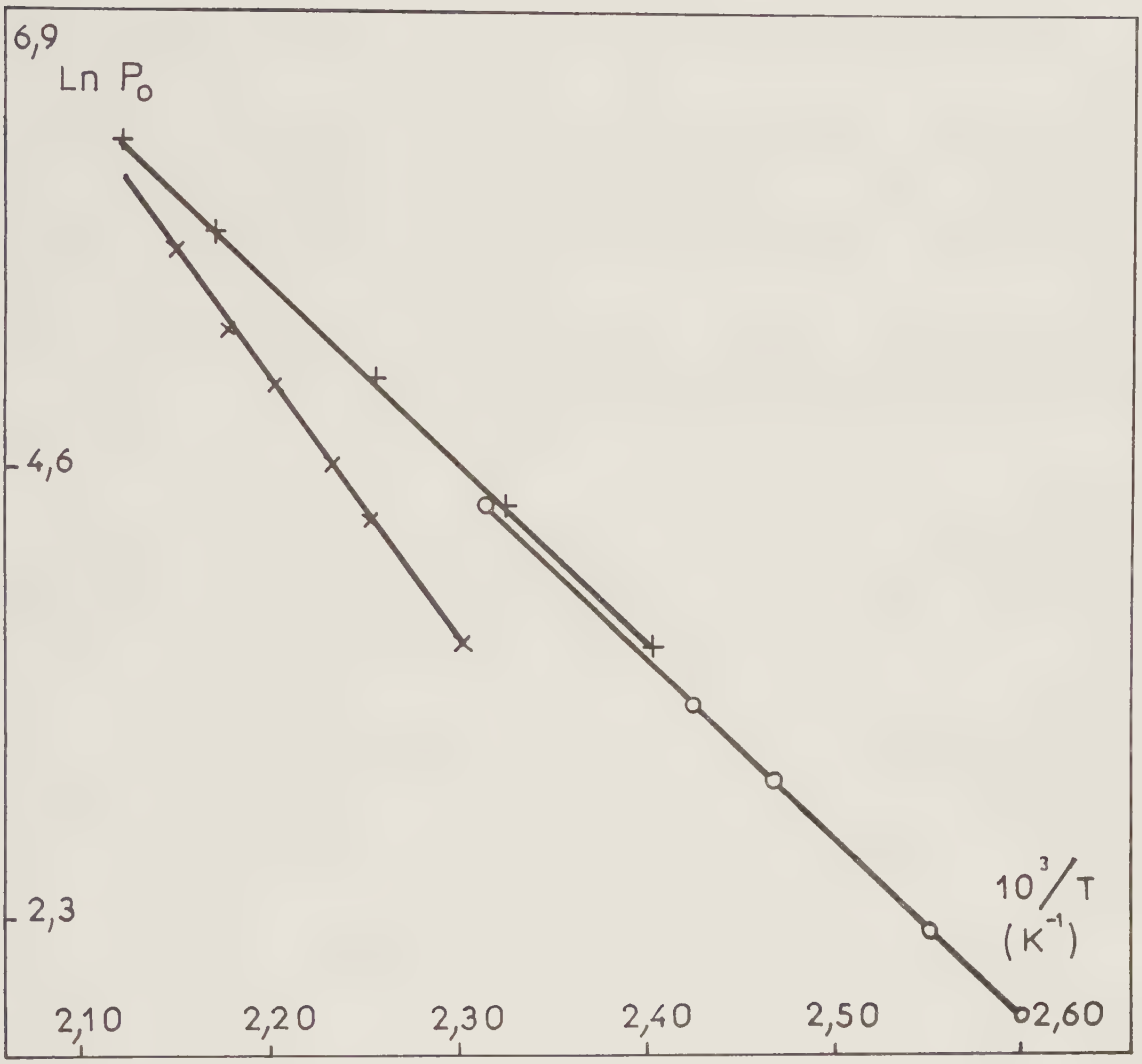



*Figure 18*

Diagramme d'équilibre du carbonate d'argent

o d'après DRAKE et BENTON
\+ nos mesures avec catalyse par $H_2O$
X nos mesures en absence de vapeur d'eau

$\Delta H = 20 \pm 1$ kcal/mole

et à la valeur proposée par KUBACHEWSKI [59] :

$\Delta H = 19,4 \pm 2,5$ kcal/mole

Nous avons remarqué que les risques d'erreur afférents à la méthode précédente sont accrus aux températures basses. Nous suggérons donc de l'améliorer de la façon suivante à partir de la connaissance :

- d'un point $(P_o , T_o)$ du diagramme d'équilibre mesuré à température élevée pour que l'erreur soit moindre. Nous choisissons :

$P_o = 520$ torrs $\qquad\qquad T_o = 198°C$

- de la mesure de la variation d'enthalpie de la réaction.

On peut alors tracer le diagramme $\ln P = f(\frac{1}{T})$ .

Par exemple :

$T_i = 169°C \qquad\qquad P_i = 160$ torrs

Il est possible d'évaluer l'incertitude $\delta P_i$ qui affecte une pression d'équilibre $P_i$ en fonction de l'incertitude sur la variation d'enthalpie $\delta(\Delta H)$. Le couple $(P_o, T_o)$ est supposé connu parfaitement. La variation d'enthalpie avec la température est négligeable pour le carbonate d'argent.

Donc : $\ln P_o = -\frac{\Delta H}{RT_o} + \frac{\Delta S}{R}$

$\ln P_i = -\frac{\Delta H}{RT_i} + \frac{\Delta S}{R}$

$$\frac{|\delta P_i|}{P_i} = \frac{1}{R}\left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_o}\right) \delta(\Delta H)$$

Pour le couple considéré ($T_i$ = 169°C, $P_i$ = 160 torrs) et compte tenu de l'incertitude de 10 % sur $\Delta H$ :

$$\frac{|\delta P_i|}{P_i} \# 18\ \% \qquad \text{soit} \qquad P_i = 160 \pm 30 \text{ torrs}$$

On voit que la précision sur la détermination de $P_i$ est médiocre.

## II - Détermination du diagramme d'équilibre par extrapolation des courbes vitesse-pression

La courbe vitesse de décomposition en fonction de la pression de gaz carbonique est théoriquement sécante avec l'axe des abscisses pour la pression d'équilibre du système à la température considérée.

Par extrapolation de ces courbes il est donc possible de déterminer le diagramme d'équilibre. Il est avantageux de choisir la mesure de la vitesse pour un degré d'avancement où la réaction est la plus rapide.

Outre la quantité impressionnante de mesures que nécessite cette méthode, son inconvénient est dû au caractère asymptotique des courbes $v\ (P_{CO_2})$ avec l'axe des pressions. Ainsi, à 169°C, la pression d'équilibre du carbonate d'argent peut être évaluée de la façon suivante (fig. 10) :

$$80 < P_i < 160 \text{ torrs}$$

La précision pourrait être améliorée en utilisant une expression analytique de la courbe vitesse-pression, cette équation étant établie à partir d'un modèle pour le mécanisme de la réaction. La pression d'équilibre serait alors un paramètre ajustable dont on pourrait chercher la valeur la plus probable à l'ordinateur (19). Mais compte-tenu de l'allure de la courbe, l'encadrement de la valeur $P_i$ serait encore très large.

## III - Application de l'effet catalytique de la vapeur d'eau à la détermination du diagramme d'équilibre

Nous proposons une méthode qui tienne compte à la fois de l'importance de l'effet catalytique de la vapeur d'eau près des conditions d'équilibre du

système, et de la réaction inverse elle-même catalysée par la présence de vapeur d'eau (65, 66).

Nous opérons de la façon suivante : un échantillon est placé dans la thermobalance en présence du mélange gazeux $CO_2$ - $H_2O$ , la pression de vapeur d'eau étant la plus élevée possible. Le système est soumis au programme de température indiqué sur la figure 19. L'alternance réaction directe - réaction inverse est produite au voisinage du degré d'avancement de 50 % qui donne des vitesses élevées.

Il est alors possible d'encadrer la température d'équilibre avec une bonne précision. Par exemple :

$P_i$ = 140 torrs $\qquad\qquad$ $T_i$ = 169 ± 1°C

Nous avons déjà montré que le déplacement de l'équilibre par un gaz étranger est négligeable pour le carbonate d'argent compte tenu des pressions de vapeur d'eau utilisées inférieures à 40 torrs. Une confirmation expérimentale est donnée par l'expérience suivante : à la pression de 150 torrs, on détermine la température d'équilibre d'après la méthode qui vient d'être décrite : une première mesure a lieu en présence de 3 torrs de vapeur d'eau, une deuxième en présence de 40 torrs. Les deux mesures donnent le même résultat, mais la précision est meilleure quand on opère sous 40 torrs de vapeur d'eau.

Nous avons reporté sur la figure 17 les valeurs ($P_i$, $T_i$) obtenues par la méthode précédente. Les points expérimentaux se raccordent bien dans ce cas avec les mesures de DRAKE et BENTON (51).

Nous constatons que le diagramme d'équilibre établi par la méthode des montées en température est très nettement décalé vers les températures élevées.

Nous pouvons déduire les variations d'enthalpie et d'entropie à partir de ce nouveau diagramme d'équilibre (fig. 18).

$\Delta H$ = 18,4 kcal/mole $\qquad\qquad$ $\Delta S$ = 38,3 ± 2,5 kcal/mole.degré

en assez bon accord avec la valeur mesurée par microcalorimétrie :

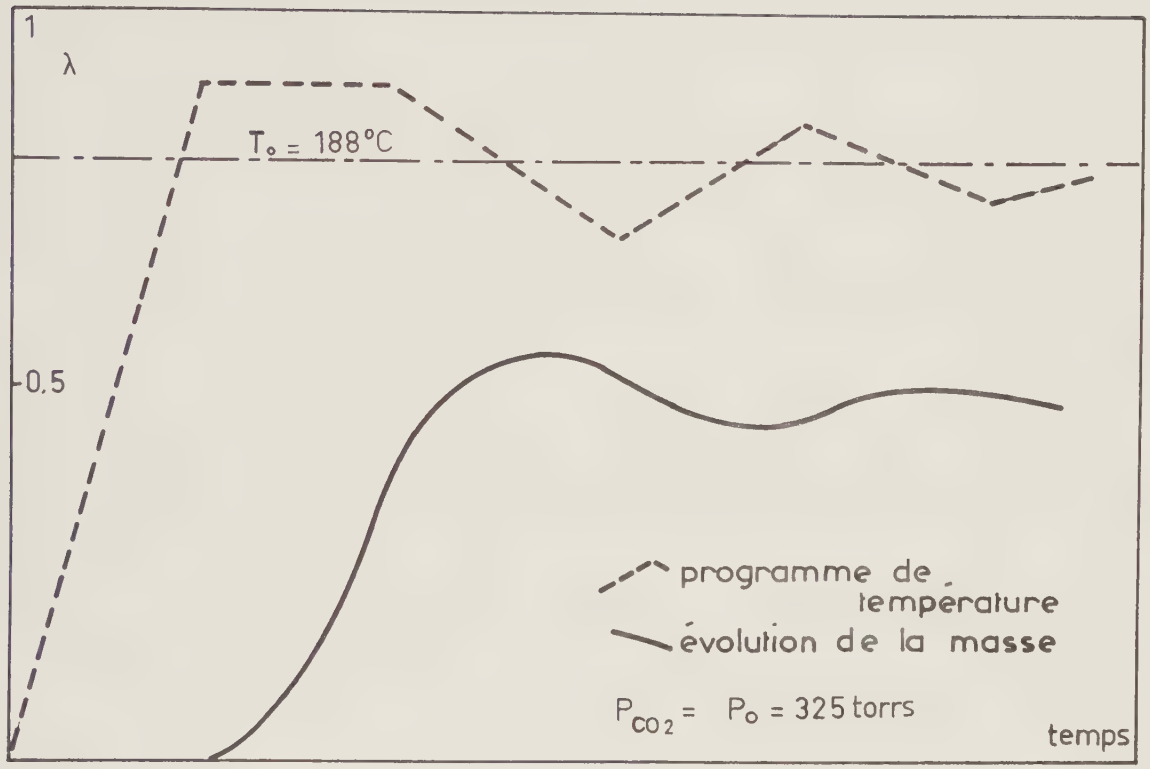



*Figure 19*

Programme de température pour la détermination du diagramme d'équilibre en présence de vapeur d'eau

$\Delta H = 20 \pm 1$ kcal/mole

et les valeurs données par KUBACHEWSKI (59) :

$\Delta H = 19,4 \pm 2,5$ kcal/mole $\Delta S = 40,0 \pm 0,9$ cal/mole.degré

*Remarque* : On peut envisager d'utiliser la méthode des montées en température en opérant avec le gaz catalyseur. Les résultats sont alors améliorés par rapport à ceux obtenus en absence de vapeur d'eau. Mais ils sont insuffisants et dépendent de la pression de vapeur d'eau, ce qui est tout à fait en accord avec les causes de l'erreur systématique liée à cette méthode.

Nous avons représenté de façon synoptique dans le tableau 3, une comparaison entre les principales méthodes dynamiques de détermination du diagramme d'équilibre.

Nous avons donc montré qu'il est possible d'obtenir rapidement et avec précision le diagramme d'équilibre du carbonate d'argent en opérant en présence de vapeur d'eau. Ces résultats sont dus au fait que le système évolue dans des conditions où les vitesses de la réaction directe et de la réaction inverse sont élevées, même au voisinage de l'équilibre. En d'autres termes, les effets de volume sont importants et simultanés avec les effets superficiels.

## *5ème partie*

## DECOMPOSITION DANS UNE ATMOSPHERE D'OXYGENE

### I - Rôle de l'oxygène dans la décomposition du carbonate d'argent

Lorsque la décomposition du carbonate d'argent a lieu à une température élevée et qu'elle est lente, elle ne donne pas rigoureusement comme seul produit de la réaction l'oxyde d'argent $Ag_2O$ . Nous avons observé des traces blanches sur des échantillons décomposés et normalement brun noir. L'analyse radiocristallographique a montré qu'il s'agissait d'argent métallique.

Tableau III

Comparaison des différentes méthodes de détermination des grandeurs thermodynamiques de la réaction de décomposition du carbonate d'argent

Mesure microcalorimétrique : $\Delta H$ = 20 ± 1 kcal/mole

Données bibliographiques (67) : $\Delta H$ = 19,4 ± 2,5 kcal/mole

$\Delta S$ = 40,0 ± 0,9 cal/degré.mole

| Nom de la méthode | $P_i$ en torrs | $T_i$ en °C | $\Delta H$ en kcal/mole |
|---|---|---|---|
| Montée en température | 65 | 169 ± 3 | 28 |
| Extrapolation des courbes $v\ (P_{CO_2})$ | 120 ± 40 | 169 | |
| Donnée de $\Delta H_{exp}$ et d'un point du diagramme | 160 ± 30 | 169 | 20 (référence) |
| Alternance réactions directe et inverse catalysées par $(H_2O)$ | 135 | 169 ± 1 | 18,4<br>$\Delta S$ = 38,3 ± 2,5 cal/degré.mole |

Les résultats donnés sans leur précision correspondent à la grandeur (P ou T) initialement fixée par l'utilisation de la méthode considérée. L'erreur qui leur est affectée correspond à la précision des appareils de mesure :

$\frac{\Delta P}{P} \simeq 2\ \%$ ; $\Delta T \simeq 1°C$

Une brève étude thermodynamique à partir des données bibliographiques (51, 59, 61) sur l'oxyde d'argent montre que la pression d'équilibre de cet oxyde, qui est de 200 torrs pour une température de 150°C, atteint une atmosphère à 183°C.

La réaction de décomposition du carbonate d'argent à des températures supérieures à 150°C et en présence de gaz carbonique seul devrait théoriquement être accompagnée de la décomposition de l'oxyde d'argent et s'écrire globalement :

$$Ag_2CO_3 \rightleftarrows 2\,Ag + (CO_2) + \frac{1}{2}(O_2)$$

Si la décomposition de l'oxyde n'a pas lieu ou reste très faible, c'est en raison de considérations strictement cinétiques. La lenteur de cette réaction secondaire nous permet de la négliger.

Les travaux récents (62, 63) sur la décomposition de l'oxyde d'argent confirment ces hypothèses. Les auteurs n'ont pas remarqué de décomposition avant 200°C, sinon un léger départ d'oxygène qui conduit le système à un état stable sous-stoechiométrique en oxygène (moins de 5 % en défaut d'oxygène).

La possibilité de négliger la réaction secondaire nous permet de considérer l'oxygène comme un gaz étranger à la décomposition du carbonate d'argent, compte tenu de la définition donnée précédemment.

## II - Régime cinétique de la réaction en présence d'oxygène

Nous avons entrepris une étude systématique à la température de 169°C sous des pressions d'oxygène variant de 0 à 300 torrs et sous pression nulle de gaz carbonique. Les courbes d'évolution constituent une famille de courbes affines entre elles.

Nous en déduisons la séparation des variables $P_{O_2}$ et t :

$$\lambda = f''(t) \cdot g''(P_{O_2}, T)$$

et la conservation du régime cinétique dans le domaine de pression considéré.

Ces courbes d'évolution ne sont affines, ni avec les courbes obtenues sous pression de gaz carbonique seul, ni avec celles correspondant au mélange $CO_2$ - $H_2O$ . La figure 20 met en évidence ce phénomène. La pression d'oxygène accélère la vitesse de réaction dans la phase initiale en diminuant la période d'accélération.

Nous avons constaté que la loi de propagation d'un interface sur des particules sphériques est bien adaptée au cas de la décomposition du carbonate d'argent sous pression d'oxygène. La transformée linéaire de la figure 21 rend compte de ce résultat pour des degrés d'avancement compris entre 15 et 75 %.

## III - Influence de la pression d'oxygène sur la vitesse

Nous avons reporté sur la figure 22 l'évolution de la vitesse pour un degré d'avancement de 30 % en fonction des variations de la pression d'oxygène et sous une pression nulle de gaz carbonique.

La vitesse décroît avec l'augmentation de la pression jusqu'à 50 torrs, au-delà, elle croît de façon sensiblement linéaire.

Ce résultat nous est apparu particulièrement surprenant ; il n'existe pas dans la bibliographie des courbes de ce type concernant l'influence d'un gaz étranger sur la cinétique de décomposition d'un solide.

L'oxygène semble donc jouer un double rôle : inhibiteur et catalyseur ; le premier de ces effets prédominant aux basses pressions et le second aux hautes pressions.

*6ème partie*

# DECOMPOSITION DU CARBONATE D'ARGENT EN PRESENCE DE VAPEUR DE METHANOL

Nous avons étudié l'influence d'un gaz dont la molécule présente certaines analogies avec celle de l'eau, mais dont le comportement n'est pas celui d'un gaz étranger à la réaction. Il s'agit du méthanol $CH_3OH$ qui provoque une réaction secondaire.

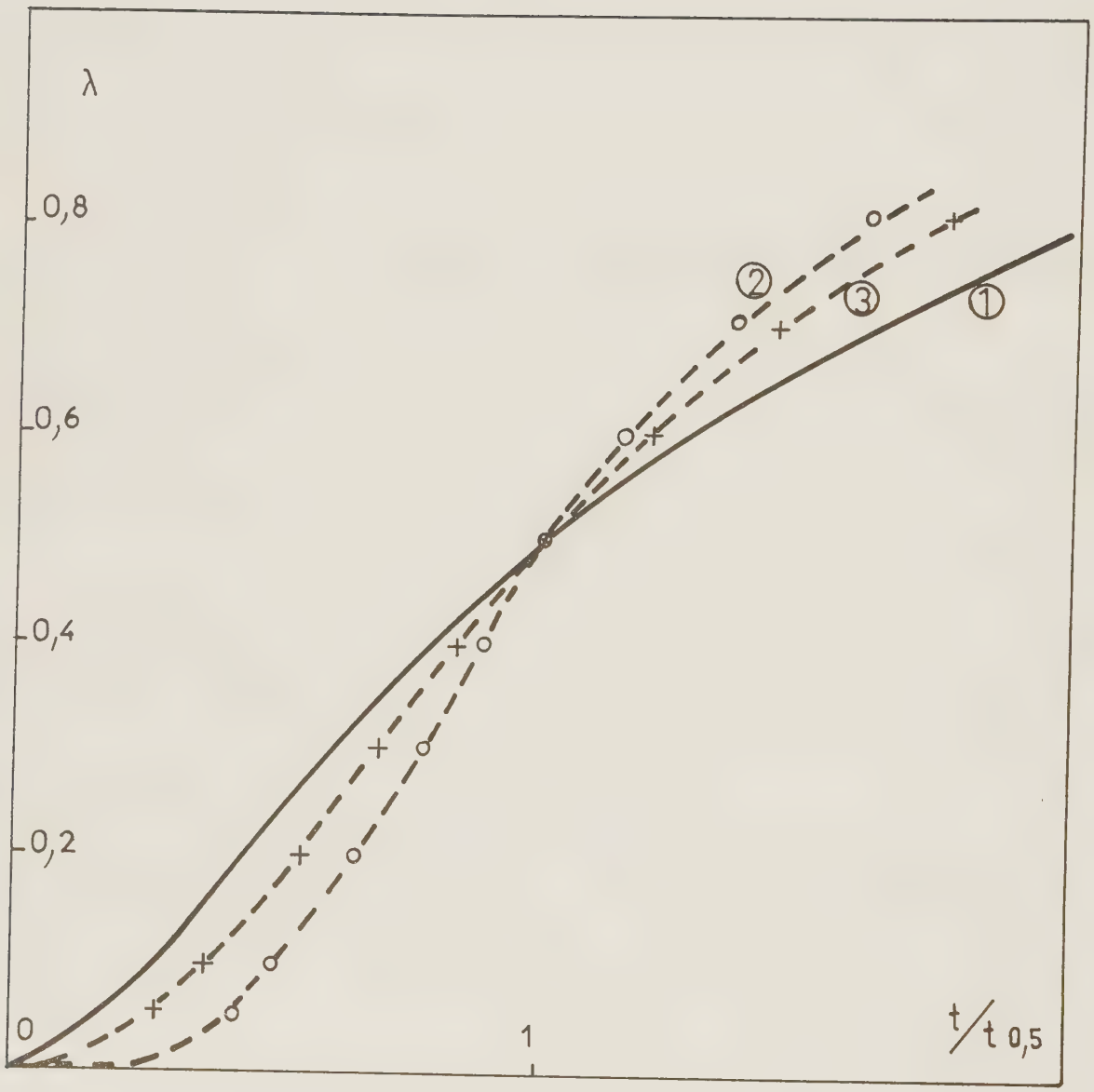



*Figure 20*

Non affinité des courbes d'évolution dûe à la présence d'oxygène ou de vapeur d'eau dans l'enceinte

| | | | |
|---|---|---|---|
| (2) | $P_{CO_2}$ = 80 torrs | $P_{H_2O}$ = 0 | $P_{O_2}$ = 0 |
| (1) | $P_{CO_2}$ = 0 | $P_{H_2O}$ = 9,5 torrs | $P_{O_2}$ = 0 |
| (3) | $P_{CO_2}$ = 0 | $P_{H_2O}$ = 0 | $P_{O_2}$ = 300 torrs |

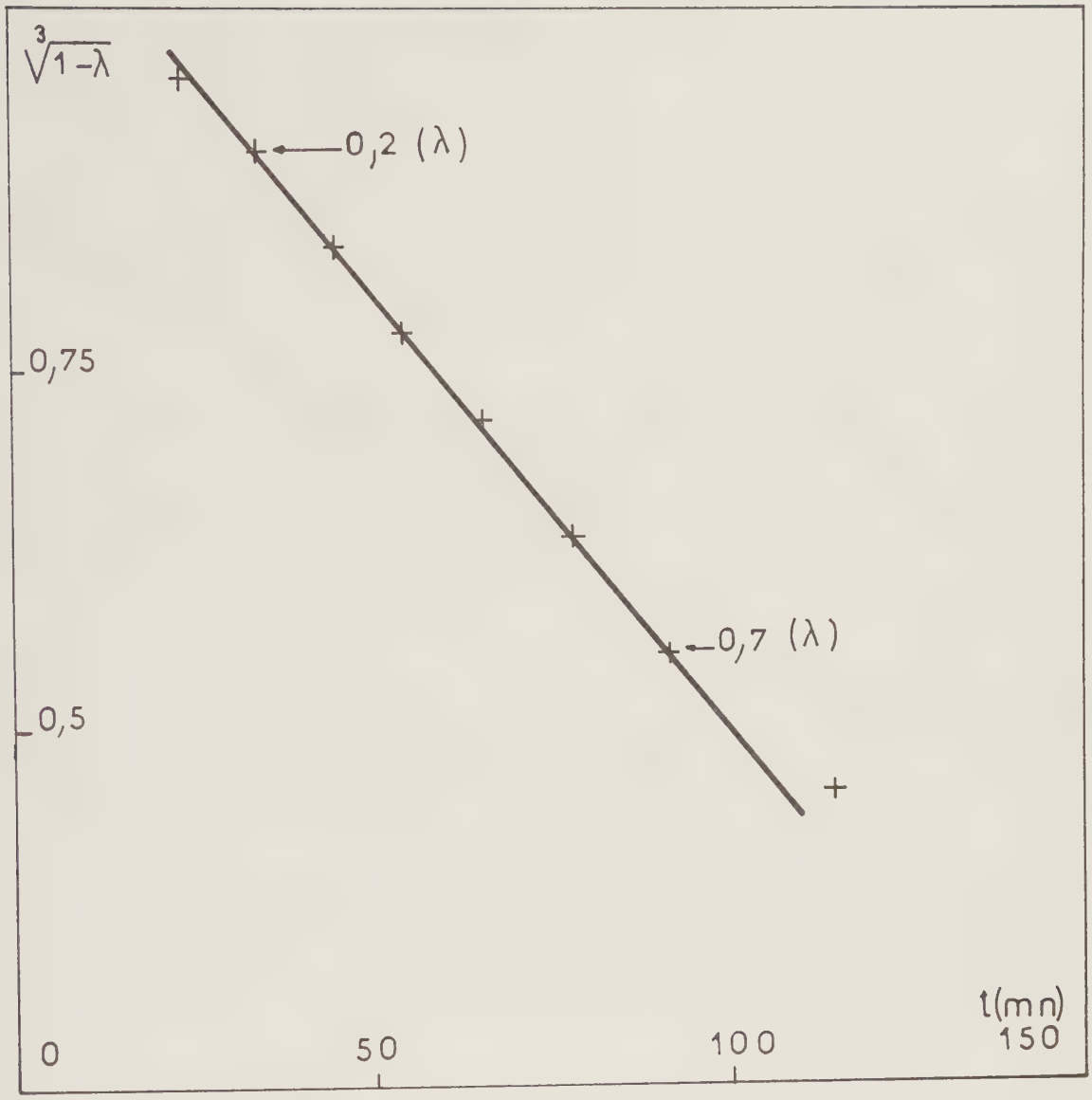



*Figure 21*

Transformée linéaire de la
loi de propagation des interfaces sphériques

Décomposition sous pression d'oxygène

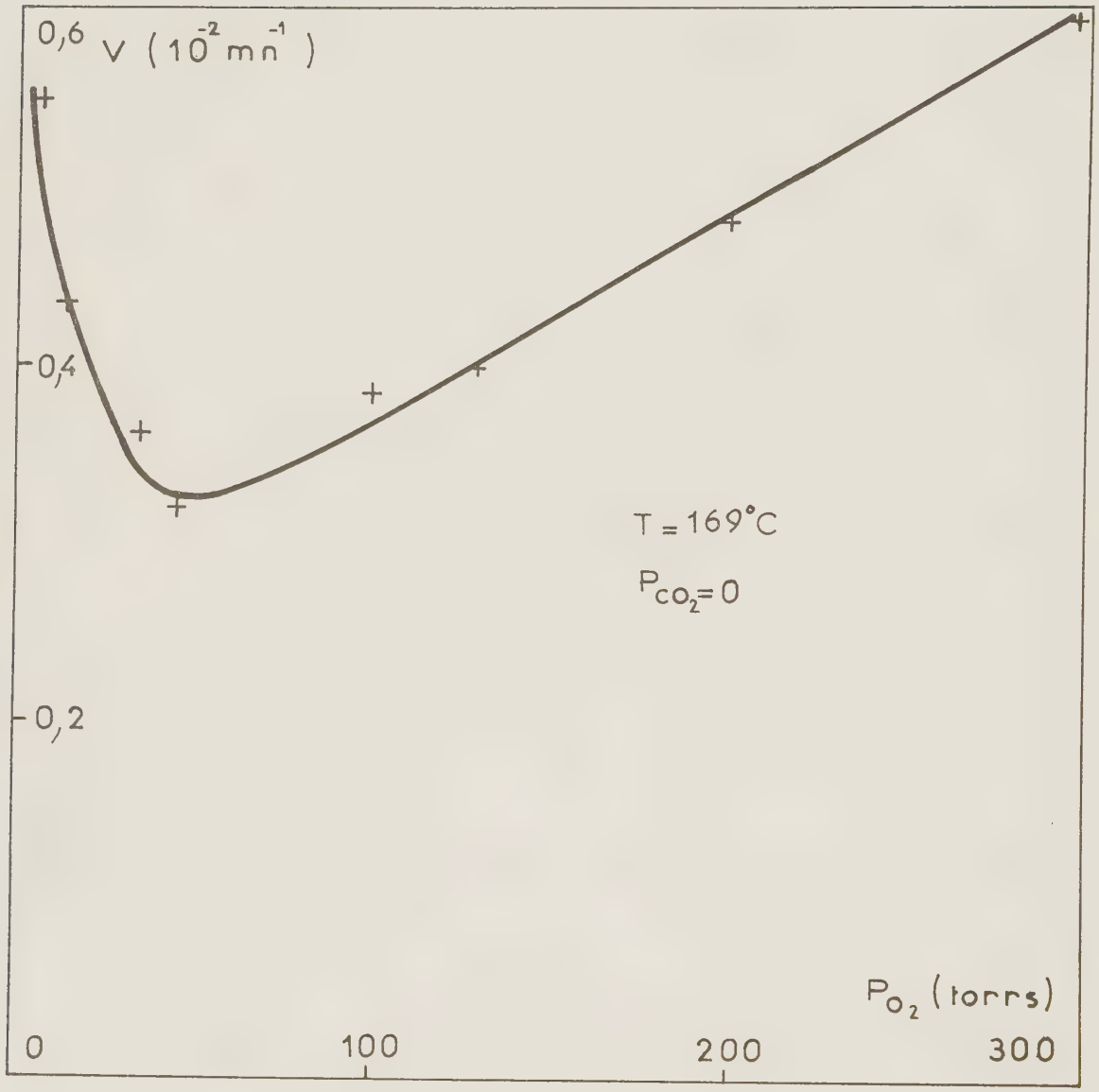
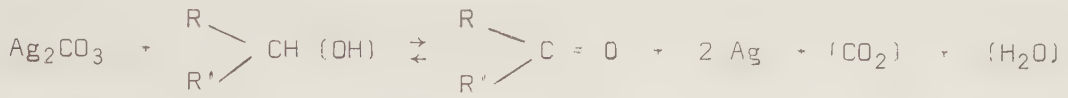


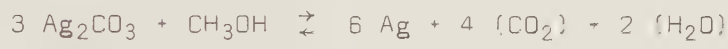

*Figure 22*

Influence de la pression d'oxygène
sur la vitesse de décomposition du carbonate d'argent

FETIZON, GOLFIER et MOURGUES (64) rappellent dans des travaux récents le caractère oxydant doux du carbonate d'argent pour les alcools primaires et secondaires. Les auteurs proposent un mécanisme général pour cette oxydation qui fait intervenir une chimisorption de l'alcool à la surface du carbonate. Dans le cas général, les auteurs proposent la stoechiométrie suivante pour la réaction :



Dans le cas particulier envisagé, compte tenu de la température de l'expérience, l'oxydation du méthanol ne produit vraisemblablement pas de l'aldéhyde formique, ni même l'acide, mais se prolonge jusqu'au gaz carbonique et la vapeur d'eau ; la réaction globale est donc susceptible de s'écrire :



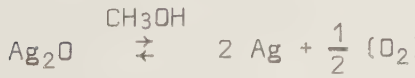
Pour nos mesures expérimentales, nous avons fixé la pression de méthanol par la pression de vapeur d'une quantité de liquide, de la même façon que pour les pressions de vapeur d'eau.

A la température de 169°C, pour une pression de méthanol de 50 torrs, l'enregistrement thermogravimétrique montre une brève période d'induction suivie du passage quasi instantané du carbonate d'argent à l'état d'argent métallique.

Nous avons constaté pour des mesures ultérieures, que des traces de méthanol (moins de $10^{-2}$ torr dans l'enceinte réactionnelle) suffisaient à prolonger la décomposition du carbonate d'argent jusqu'à l'argent métallique.

Il est possible d'envisager qualitativement deux mécanismes généraux pour la décomposition du carbonate d'argent en présence de vapeur de méthanol :

- Soit la réaction produit de l'oxyde d'argent lui-même instantanément décomposé par le méthanol :



- Soit la réaction se produit sans composé intermédiaire :

$$Ag_2CO_3 \overset{CH_3OH}{\rightleftarrows} 2\,Ag + (CO_2) + \frac{1}{2}(O_2)$$

La première hypothèse ne permet pas d'expliquer l'importante anomalie sur la vitesse de décomposition du carbonate. La deuxième interprétation, en accord avec les hypothèses de FETIZON, GOLFIER et MOURGUES paraît la plus vraisemblable.

Dans ces conditions, la réaction n'est plus celle qui avait été proposée et une étude systématique n'est pas justifiée.

Ce travail nous a simplement permis de définir un gaz non étranger à la réaction considérée ; il constitue une mise en garde contre le danger que représente une mauvaise définition de l'atmosphère gazeuse dans les réactions de cinétique hétérogène.

# INTERPRETATION DES RESULTATS CINETIQUES

Dans une publication récente (55), nous avons adapté au cas particulier du carbonate d'argent les mécanismes généraux mis au point pour interpréter la décomposition des hydrates (33).

Les mécanismes que nous envisageons supposent l'existence d'entités superficielles métastables dont l'importance est reconnue en cinétique hétérogène. Il n'est pas possible de déterminer expérimentalement la nature de ces espèces dans la majorité des cas. L'hypothèse de leur existence a les supports suivants :

- la vraisemblance de ces entités qui tient compte de la nature chimique des constituants de la réaction,

- leur compatibilité avec le schéma directeur en trois étapes principales du mécanisme de décomposition d'un solide,

- l'accord des courbes théoriques calculées à partir du mécanisme, avec les résultats expérimentaux concernant l'influence de la pression de différents gaz sur la vitesse de réaction.

## *1ère partie*

## INTERPRETATION DU ROLE DU GAZ CARBONIQUE

Nous allons rappeler les hypothèses du mécanisme général qui permet d'interpréter l'influence de la pression du gaz G sur la réaction suivante :

$$< SG >_1 \rightleftarrows < S >_2 + (G)$$

Nous discuterons ensuite la vraisemblance de ces hypothèses dans le cas de la décomposition du carbonate d'argent.

## I - Hypothèses du mécanisme

a) La vitesse de décomposition peut s'exprimer par une relation dans laquelle les variables pression du gaz G et temps sont séparés.

b) Le solide formé est poreux pour permettre le contact direct et instantané entre le gaz G et le solide initial non encore décomposé.

c) La diffusion des molécules de G à l'intérieur du solide initial est très lente, La stoechiométrie de SG n'est donc pratiquement pas affectée par la présence du gaz G .

d) L'adsorption du gaz G sur le solide initial est régie par l'expression de LANGMUIR et par les lois cinétiques qui y conduisent.

e) Le déplacement de l'interface est normal à la surface du solide initial.

Les résulats expérimentaux sur la décomposition du carbonate d'argent nous permettent de contrôler certaines de ces hypothèses :

- l'hypothèse (a) est vérifiée en raison de l'affinité des courbes d'évolution pour la gamme des pressions de gaz carbonique étudiée.

- l'hypothèse (b) est vraisemblable compte tenu du rapport des volumes équivalents de l'oxyde et du carbonate d'argent qui est très inférieur à 1. Le calcul à partir des densités théoriques donne :

$$\frac{V_{Ag_2O}}{V_{Ag_2CO_3}} \# 0,7$$

L'oxyde n'est pas couvrant et il est probablement poreux.

- l'hypothèse (c) concerne la diffusion de $CO_2$ à l'intérieur du carbonate sous la forme d'anions $CO_3^{2-}$ . La taille de ces ions limite leur mobilité et il paraît logique de négliger l'influence du gaz carbonique sur la stoechiométrie du carbonate.

- l'hypothèse (d) est une hypothèse de calcul. La relation choisie pour l'isotherme d'adsorption influe peu sur les courbes cinétiques car toutes les relations concernant l'adsorption représentent des courbes très voisines.

- l'hypothèse (e) n'a pu être vérifiée puisque aucune expression analytique simple ne rend compte des courbes d'évolution sauf dans le cas de la présence d'oxygène ; dans les autres cas, toutefois, la loi de propagation d'un interface est satisfaisante dans un domaine restreint de degré d'avancement.

## II - Formulation du mécanisme

La formulation du mécanisme en écriture quasi-chimique (1) fait intervenir un certain nombre de symboles dont nous allons rappeler la signification.

$< CO_3^{2-} >_2^o$ et $< Ag^+ >_+^o$ désignent des ions placés respectivement dans des sites anioniques et cationiques normaux du carbonate et de charge effective 0.

$< O^{2-} >_{2-}^o$ représente un défaut anionique dans le réseau du carbonate et occupé par l'anion $O^{2-}$ .

$\sigma$ est un site d'adsorption libre à la surface du carbonate.

$CO_2 - \sigma$ et $(CO_2)_2 - \sigma$ représentent des sites d'adsorption occupés respectivement par la molécule monomère $CO_2$ ou dimérisé $(CO_2)_2$

Les indices s et s - 1 affectent des sites sur la couche superficielle et sur la deuxième couche du carbonate.

Conformément au mécanisme général, la décomposition du carbonate d'argent peut se faire soit par désorption directe de $CO_2$ , soit par désorption autocatalytique de type RIDEAL. Nous écartons l'éventualité d'un troisième chemin autocatalytique de type LANGMUIR-HINSHELWOOD.

Nous formulerons donc le mécanisme de la façon suivante :

(1) $< CO_3^{2-} >^{o}_{2-}\ ;\ s + \sigma \rightleftarrows CO_2 - \sigma + < O^{2-} >^{o}_{2-}\ ;\ s$

(4) $CO_2 - \sigma + (CO_2) \rightleftarrows (CO_2)_2 - \sigma$

(5) $(CO_2)_2 - \sigma \rightleftarrows 2\,(CO_2) + \sigma$

$\Big|\ CO_2 - \sigma \rightleftarrows (CO_2) + \sigma \qquad (2)$

(3) $\left(2 < Ag^{+} >^{o}_{+}\ ;\ s + < O^{2-} >^{o}_{2-}\ ;\ s\right) + < CO_3^{2-} >^{o}_{2-}\ ;\ s-1 \rightleftarrows Ag_2O + < CO_3^{2-} >^{o}_{2-}$

L'étape autocatalytique (1), (4), (5), (3), fait intervenir le dimère $(CO_2)_2$ adsorbé. La configuration linéaire de la molécule $CO_2$ et son absence de moment dipolaire permanent permettent d'exclure l'existence du dimère $(CO_2)_2$ à l'état gazeux et justifie l'exclusion du mécanisme autocatlytique du type HINSHELWOOD . Par contre, le champ de force du solide est susceptible de créer un moment dipolaire induit sur la molécule adsorbée (potentiel d'induction de DEBYE) ; dans ces conditions il est possible d'envisager l'existence du dimère $(CO_2)_2$ à l'état adsorbé.

La dissociation de l'anion $CO_3^{2-}$ crée des défauts $O^{2-}$ dans les sites anioniques du carbonate (étape 1). L'accumulation de ces défauts provoque la précipitation d'une nouvelle phase cristalline qui est celle de l'oxyde d'argent (étape 3).

## III - Calcul de l'expression vitesse-pression de gaz carbonique

Pour différentes pressions de gaz carbonique, nous comparons des vitesses pour un même degré d'avancement. Il paraît logique de supposer la surface de carbonate d'argent constante pour un même degré d'avancement atteint sous différentes pressions de gaz carbonique. Dans ces conditions, les concentrations des différentes espèces obéissent aux relations suivantes :

$$| < CO_3^{2-} >^{o}_{2-} \; ; \; s | + | < O^{2-} >^{o}_{2-} \; ; \; s | = A \quad \text{(constante)}$$

$$\sigma + | (CO_2)_2 - \sigma | \quad | CO_2 - \sigma | = B$$

$$| < CO_3^{2-} >^{o}_{2-} \; ; \; s-1 | = C$$

$$| < Ag^{2+} >^{o}_{2+} | = D$$

$$| Ag_2O | = E$$

Nous désignons par $\psi$, $\theta_1$, $\theta_2$ les concentrations suivantes :

$$\psi = \frac{| < CO_3^{2-} >^{o}_{2-} \; ; \; s |}{A}$$

$$\theta_1 = \frac{| CO_2 - \sigma |}{B}$$

$$\theta_2 = \frac{| (CO_2)_2 - \sigma |}{C}$$

Il est possible d'écrire la vitesse de chacune des étapes élémentaires du mécanisme. $k_i$ et $k'_i$ désignent respectivement les constantes de vitesse directe et inverse de la réaction $i$ .

$K_i = \frac{k_i}{k'_i}$ est la constante d'équilibre de cette même réaction.

$$v_1 = k_1 \psi (1 - \theta_1 - \theta_2) - k'_1 \theta_1 (1 - \psi)$$

$$v_2 = k_2 \theta_1 - k'_2 P (1 - \theta_1 - \theta_2)$$

$$v_3 = k_3 (1 - \psi) - k'_3 \psi$$

$$v_4 = k_4 P \theta_1 - k'_4 \theta_2$$

$$v_5 = k_5 \theta_2 - k'_5 P^2 (1 - \theta_1 - \theta_2)$$

La vitesse mesurée en thermogravimétrie correspond à la somme algébrique des vitesses des étapes élémentaires correspondant à une modification de la masse, soit :

(a) $$V_{th} = M_{CO_2} (v_2 - v_4 + 2\, v_5)$$

Nous avons montré qu'il n'y a pas accumulation des entités intermédiaires au cours de la réaction, c'est-à-dire que nous sommes en présence d'un régime stationnaire. On peut donc écrire :

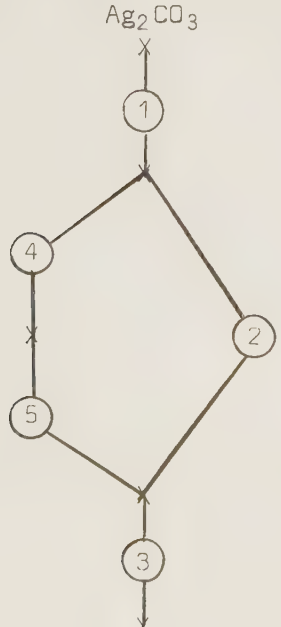
(b) $$\frac{d\psi}{dt} = 0 \qquad \text{soit} \qquad - v_1 + v_3 = 0$$

(c) $$\frac{d\theta_1}{dt} = 0 \qquad \text{soit} \qquad v_1 - v_2 - v_4 = 0$$

(d) $$\frac{d\theta_2}{dt} = 0 \qquad \text{soit} \qquad v_4 - v_5 = 0$$

Le calcul de la loi vitesse-pression revient donc à la résolution du système d'équations différentielles (a), (b), (c), (d). Cette résolution n'est pas simple car les équations différentielles ne sont pas linéaires. Il est possible d'envisager des cas limites où la vitesse d'un certain nombre d'étapes de la réaction est infinie.

Le schéma suivant représente les étapes successives et parallèles de la réaction.




*Les noeuds X correspondent aux états successifs du système et les cercles aux étapes de la réaction.*

Ce schéma nous montre que les étapes limitantes possibles sont les suivantes :

(1)

(2) et (4) couplées

(2) et (5) couplées

(3)

## IV - Exemple de calcul de la vitesse dans le cas où les étapes (2) et (5) constituent le processus limitant

Les réactions (1), (3) et (4) sont donc supposées à l'équilibre. Leurs constantes de vitesse $k_i$ et $k'_i$ sont infinies mais du même ordre d'infinitude de façon que leur rapport :

$$\frac{k_i}{k'_i} = K_i \qquad \text{soit fini.}$$

Le système à résoudre s'écrit :

$$V_{th} = M_{CO_2}(v_2 - v_4 + 2\,v_5) = M_{CO_2}(v_2 + v_5)$$

$$K_1 = \frac{\theta_1 (1 - \psi)}{\psi (1 - \theta_1 - \theta_2)}$$

$$K_3 = \frac{\psi}{1 - \psi}$$

$$K_4 = \frac{\theta_2}{\theta_1 . P}$$

On en déduit :

$$\theta_1 = \frac{K_1 K_3}{K_1 K_3 + 1 + K_1 K_3 K_4 P}$$

$$\theta_2 = \frac{K_1K_3K_4P}{K_1K_3 + 1 + K_1K_3K_4P}$$

$$\psi = \frac{K_3}{1 + K_3}$$

D'où : $$V_{th} = M_{CO_2} \frac{(k'_2 + k'_5P)}{1 + K_1K_3 + K_1K_3K_4P} (K_1K_2K_3 - P)$$

Le produit des trois constantes d'équilibre $K_1$ $K_2$ $K_3$ représente la constante d'équilibre $P_o$ de la réaction globale. Donc :

$$\boxed{V_{th} = M_{CO_2} \frac{(k'_2 + k'_5P)}{1 + K_1K_3 + K_1K_3K_4P} (P_o - P)}$$

L'étude mathématique de cette expression homographique pour les valeurs de $P$ comprises entre $0$ et $P_o$ montre que la vitesse est :

- soit continuement décroissante

si $$P_o < \frac{k'_2 (1 + K_1K_3)}{k'_5 (1 + K_1K_3) - k'_2K_1K_3K_4}$$

- soit passe par un maximum dans le cas contraire.

Le choix d'une autre étape limitante conduit à des calculs du même type. Mais seule la sélection du processus limitant (2) et (4) couplées donne une loi vitesse-pression présentant un maximum :

Etape limitante (2) et (4) :

$$V_{th} = M_{CO_2} \frac{(k'_2K_5 + k'_4P)}{K_5 + K_1K_3K_5 + P^2} (P_o - P)$$

- si $P_o > \frac{k'_2 K_5}{k'_4}$ , la vitesse passe par un maximum

- sinon la vitesse est monotone décroissante en fonction de la pression.

Les deux isothermes à 169°C et 193°C (fig. 10 et 11) peuvent donc être interprétées à partir du mécanisme proposé en considérant les étapes (2) et (4) couplées ou (2) et (5) , limitantes. Il est possible de choisir entre ces deux hypothèses.

En effet, les expressions théoriques de la vitesse peuvent se mettre sous les formes simplifiées suivantes :

$$V_{(2)+(5)} = \frac{(\alpha + \beta P)(P_o - P)}{\gamma + P}$$

$$V_{(2)+(4)} = \frac{(\alpha' + \beta' P)(P_o - P)}{\gamma' + P^2}$$

Nous avons précédemment déterminé les valeurs de la pression d'équilibre à 169°C et 193°C. Il est possible de calculer les paramètres $\alpha$, $\beta$, $\gamma$ et $\alpha'$, $\beta'$, $\gamma'$ en se fixant trois points de la courbe expérimentale.

| *Isotherme 169°C* | *Isotherme 193°C* |
|---|---|
| P = 0 torr v = $0{,}52.10^{-2}$ $mn^{-1}$ | P = 0 torr v = $2{,}9.10^{-2}$ $mn^{-1}$ |
| P = 30 torrs v = $0{,}31.10^{-2}$ $mn^{-1}$ | P = 50 torrs v = $2{,}9.10^{-2}$ $mn^{-1}$ |
| P = 80 torrs v = $0{,}074.10^{-2} mn^{-1}$ | P = 195 torrs v = $0{,}8.10^{-2}$ $mn^{-1}$ |
| $P_o$ = 145 torrs | $P_o$ = 395 torrs |
| $\alpha = -3{,}16.10^{-2}$ $mn^{-1}$ | $\alpha = -9{,}6.10^{-3}$ $mn^{-1}$ |
| $\beta = 2{,}9.10^{-4}$ $mn^{-1}$ $torrs^{-1}$ | $\beta = 6{,}13.10^{-5}$ $mn^{-1}$ $torrs^{-1}$ |
| $\gamma = -8{,}80.10^{2}$ torrs | $\gamma = -1{,}3.10^{2}$ torrs |
| $\alpha' = 1{,}05.10^{-1}$ $mn^{-1}$ torrs | $\alpha' = 0{,}7$ $mn^{-1}$ torrs |
| $\beta' = 8{,}3.10^{-5}$ $mn^{-1}$ | $\beta' = 6{,}2.10^{-3}$ $mn^{-1}$ |
| $\gamma' = 2{,}93.10^{3}$ $(torrs)^2$ | $\gamma' = 9{,}52.10^{3}$ $(torrs)^2$ |

## V - Sélection du processus limitant

Dans l'expression de la vitesse $V_{(2)+(5)}$, les termes $\alpha$ et $\gamma$ sont respectivement égaux à :

$$\frac{k_2'}{K_1K_3K_4} \qquad \text{et} \qquad \frac{1 + K_1K_3}{K_1K_3K_4}$$

Les différentes constantes sont toutes positives ; or, à partir des courbes expérimentales, les valeurs affectées à $\alpha$ et $\gamma$ sont négatives.

Il y a donc incompatibilité entre les résultats expérimentaux et le mécanisme dans le cas d'une limitation par les étapes couplées (2) et (5). Seule l'expression $V_{(2)+(4)}$ est susceptible de convenir.

Nous avons reporté sur les figures 25 et 26 les courbes théoriques correspondant aux deux isothermes de 169°C et 193°C. La concordance de ces courbes avec l'ensemble des points expérimentaux est satisfaisante. Nous retenons l'équation suivante pour la vitesse :

$$V_{th} = M_{CO_2} \frac{(k_2'K_5 + k_4'P)}{K_5 + K_1K_3K_5 + P^2} (P_o - P)$$

A partir de cette expression, nous pouvons étudier graphiquement la contribution de l'autocatalyse sur la vitesse de réaction. En considérant le mécanisme de désorption directe sans autocatalyse, soit le chemin (1), (2), (3), l'étape de désorption (2) étant maintenue comme processus limitant, la loi vitesse-pression se met sous la forme linéaire :

$$V_{th} = M_{CO_2} \frac{k_2' (P_o - P)}{1 + K_1K_3}$$

Pour tracer les droites correspondant aux isothermes à 169 et 193°C, la connaissance de la vitesse à $P = 0$ et $P = P_o$, suffit (fig. 23 et 24). On constate bien un accroissement de vitesse dû à l'autocatalyse jusqu'à 90 torrs pour l'isotherme 193°C. Mais, au-delà de 90 torrs pour l'isotherme 193°C et pour toutes les pressions de l'isotherme 169°C, l'autocatalyse se traduit en fait par une diminution de vitesse. Ce phénomène s'explique par l'occupation d'une partie des sites d'adsorption du gaz carbonique par le dimère $(CO_2)_2$.

*Remarque* : Le choix des étapes (1) ou (3) comme étapes limitantes pour le mécanisme précédent, conduit à une expression théorique vitesse-pression de la forme homographique :

$$V = \frac{\alpha'' (P_o - P)}{1 + \beta'' P}$$

Une telle loi traduit une décroissance monotone. L'isotherme expérimentale à 169°C comporte bien une telle décroissance, mais la précédente loi ne rend pas compte du point d'inflexion. Nous écartons donc l'hypothèse des étapes (1) ou (3) comme limitantes à 169°C. La vitesse de réaction est contrôlée par les mêmes processus limitants du mécanisme aux deux températures envisagées.

## *2ème partie*

## INTERPRETATION DE L'INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SOUS VIDE

Pour une pression de gaz carbonique nulle, l'expression de la vitesse se met sous la forme :

$$V_{th} = M_{CO_2} \frac{k_2' P_o}{1 + K_1 K_3}$$

Il est possible de retrouver cette loi en ne considérant que le chemin de désorption directe pour la réaction, le processus autocatalytique devenant inconsistant en absence de gaz carbonique.

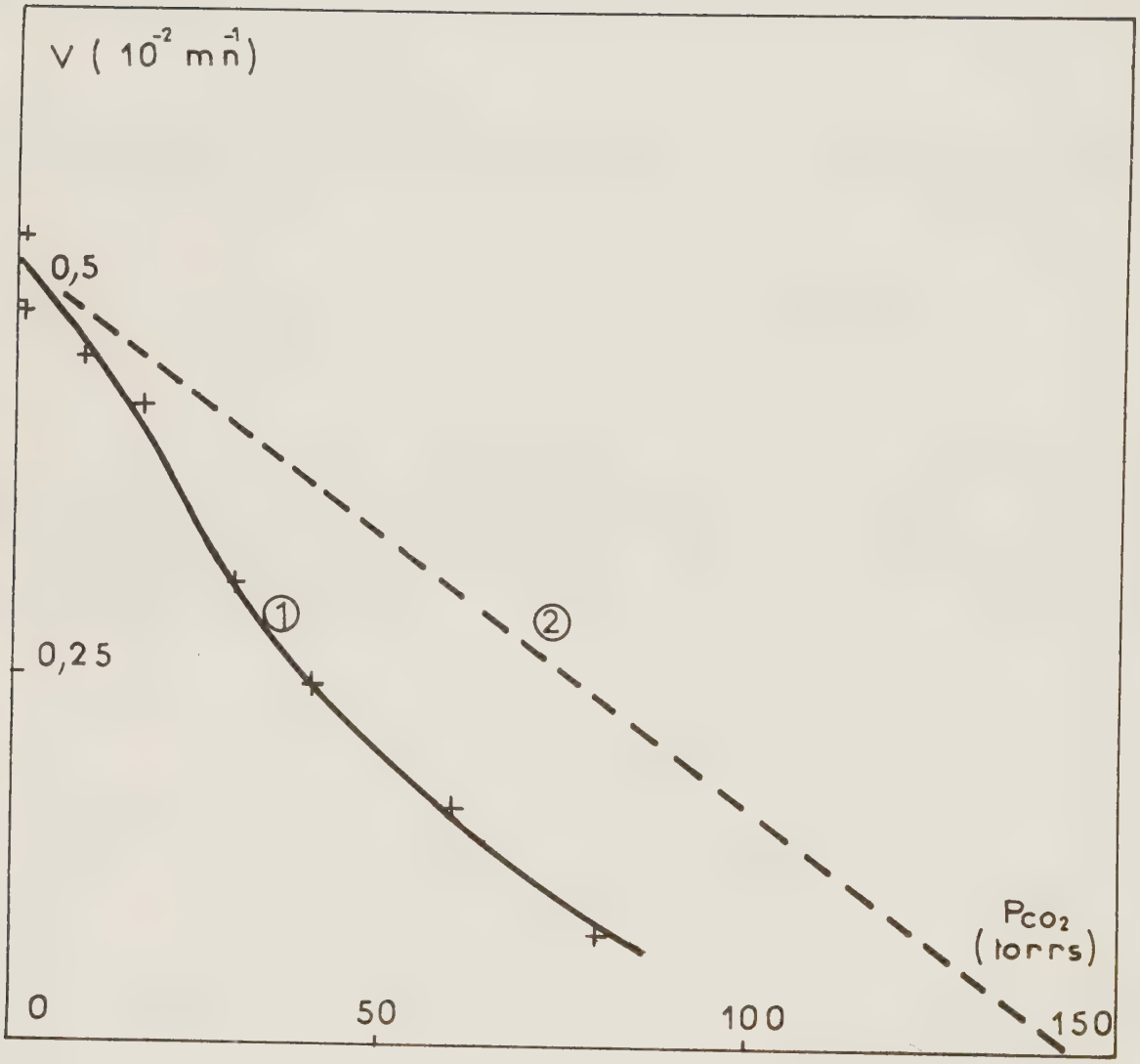



*Figure 23*

Contribution de l'autocatalyse sur la vitesse de décomposition du carbonate d'argent à 169°C

(1) courbe expérimentale

(2) courbe théorique : décomposition limitée par la désorption sans autocatalyse

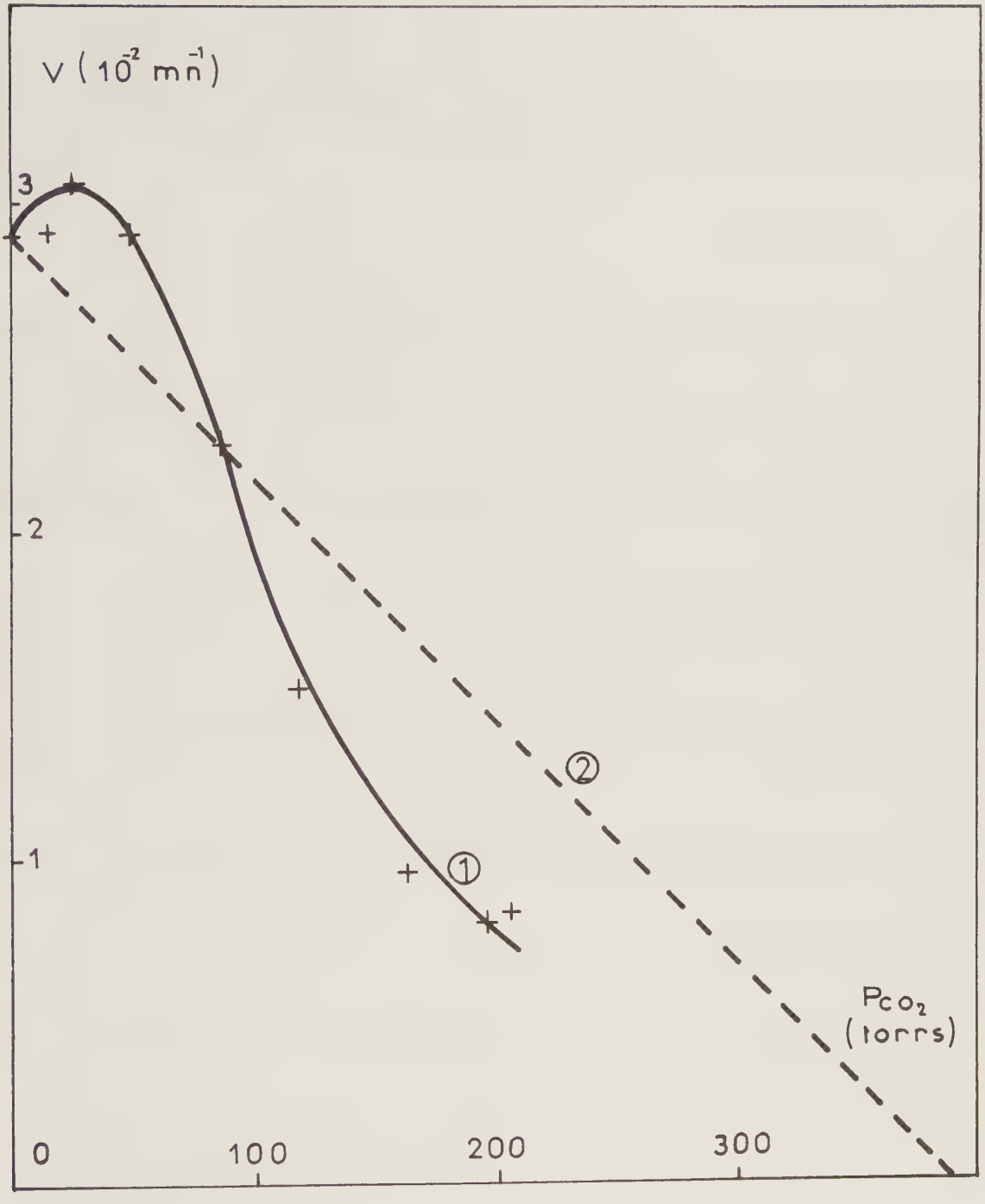



*Figure 24*

Contribution de l'autocatalyse sur la vitesse de décomposition du carbonate d'argent à 193°C

(1) courbe obtenue à partir de points expérimentaux

(2) courbe théorique : décomposition limitée par la désorption sans autocatalyse

Cette expression ne suit pas la loi d'ARRHENIUS. Nous allons envisager deux hypothèses pour expliquer les données expérimentales de l'influence de la température sur la vitesse de la réaction.

*1ère hypothèse :*

Il est possible de définir une énergie d'activation apparente dans deux cas extrêmes : $K_1K_3 >> 1$ ou $K_1K_3 << 1$ . Les courbes expérimentales (fig. 9) peuvent être compatibles avec l'existence de deux valeurs différentes pour l'énergie d'activation apparente autour de la température de 170°C. Il faut donc que le produit $K_1K_3$ prenne des valeurs qui basculent nettement autour de 1 pour la température critique.

*2ème hypothèse :*

La détermination d'une énergie d'activation apparente n'a pas de sens, car dans le domaine de température envisagé, le produit $K_1K_3$ reste du même ordre de grandeur que 1 .

Nous allons analyser dans le détail chacune de ces hypothèses.

*1ère hypothèse :*

Suivant la température, les relations $K_1K_3 >> 1$ et $K_1K_3 << 1$ sont possibles.

a) Si $K_1K_3 >> 1$ alors l'énergie d'activation apparente est :

$$E_a^{(1)} = E_2 + \Delta H - (\Delta H_1 + \Delta H_3)$$

b) Si $K_1K_3 << 1$ alors :

$$E_a^{(2)} = E_2 + \Delta H$$

$\Delta H$, $\Delta H_1$ et $\Delta H_3$ désignent respectivement les variations d'enthalpie de la réaction globale et des étapes (1) et (3).

$E_2$ est l'énergie d'activation vraie de l'étape de désorption. On peut expliquer l'existence de deux valeurs expérimentales de l'énergie d'activation apparente en se souvenant que $K_1$ et $K_3$ varient avec la température suivant :

$$K_1 = K_{10} \exp\left(-\frac{\Delta H_1}{RT}\right)$$

$$K_3 = K_{30} \exp\left(-\frac{\Delta H_3}{RT}\right)$$

Deux cas sont envisageables suivant que la somme $\Delta H_1 + \Delta H_3$ est positive ou négative, c'est-à-dire suivant que $K_1K_3 >> 1$ aux températures basses ou élevées. Dans ces deux cas, il est possible de déterminer la valeur de l'énergie d'activation de l'étape de désorption $E_2$ ainsi que la somme $\Delta H_1 + \Delta H_3$ , en tenant compte de la valeur mesurée en microcalorimétrie :

$$\Delta H = 20 \text{ kcal/mole}$$

La valeur de la variation d'enthalpie de désorption $\Delta H_2$ se déduit alors de la relation :

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

| | $\Delta H_1 + \Delta H_3 > 0$ | $\Delta H_1 + \Delta H_3 < 0$ |
|---|---|---|
| basse température $E_a$ = 24 kcal/mole | $K_1K_3 >> 1$ | $K_1K_3 << 1$ |
| haute température $E_a$ = 57 kcal/mole | $K_1K_3 << 1$ | $K_1K_3 >> 1$ |
| $E_2$ | 37 kcal/mole | 4 kcal/mole |
| $\Delta H_1 + \Delta H_3$ | 33 kcal/mole | -33 kcal/mole |
| $\Delta H_2$ | -13 kcal/mole | 53 kcal/mole |

La désorption étant un phénomène endothermique, la valeur $\Delta H_2$ = -13 kcal par mole est à rejeter et donc seul le deuxième cas $\Delta H_1 + \Delta H_3 < 0$ est possible.

La valeur trouvée pour l'énergie d'activation de désorption $E_2$ = 4 kcal/mole est vraisemblable. Par contre, la variation de l'enthalpie de désorption : 53 kcal/mole paraît anormalement élevée pour le gaz non polaire $CO_2$ .

D'autre part, le bilan thermique des étapes (1) et (3) : $\Delta H_1 + \Delta H_3 = -33$ kcal/mole rend incompatible la variation du produit $K_1K_3$ autour de 1 de part et d'autre de la température critique de 170°C.

En effet :

$$K_1K_3 = \exp\left(\frac{\Delta S_1 + \Delta S_3}{R}\right) \cdot \exp \frac{-(\Delta H_1 + \Delta H_3)}{RT}$$

Le terme $\frac{\Delta S_1 + \Delta S_3}{R}$ est forcément positif.

Dans la gamme de températures envisagées $-\frac{(\Delta H_1 + \Delta H_3)}{RT}$ est voisin de 36. Donc le produit $K_1K_3$ reste toujours nettement supérieur à 1.

Cette incompatibilité conduit à rejeter la première hypothèse de l'existence de deux énergies d'activation de 24 kcal/mole et 57 kcal/mole.

*2ème hypothèse :*

L'énergie d'activation apparente n'a pas de signification si le produit $K_1K_3$ reste voisin de 1.

Nous connaissons un majorant à la somme $\Delta S_1 + \Delta S_3$ ; il s'agit de l'entropie $\Delta S$ de la réaction globale qui a été trouvée égale à 38 cal/mole.degré. En fixant le terme $K_1K_3 = 1$ pour la température moyenne des mesures (177°C), il est possible d'évaluer un minorant pour la variation d'enthalpie de l'étape (2) de désorption :

$$\frac{\Delta S_1 + \Delta S_3}{R} < 19$$

donc $$\frac{\Delta H_1 + \Delta H_3}{RT} < 19$$

Soit $\Delta H_1 + \Delta H_3 < 17$ kcal/mole

et $\Delta H_2 > 3$ kcal/mole

Cette valeur paraît tout à fait vraisemblable et permet d'accepter le mécanisme général réactionnel ainsi que la non signification de l'énergie d'activation apparente.

SPENCER et TOPLEY (9) avaient trouvé une valeur expérimentale de 23,4 kcal/mole pour cette énergie d'activation mais des études antérieures donnaient des résultats très supérieurs. L'analyse de nos mesures permet peut-être d'expliquer ces contradictions.

*3ème partie*

## INTERPRETATION DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION DE VAPEUR D'EAU

Les nombreux auteurs qui ont observé le rôle catalytique de la vapeur d'eau sur la décomposition du carbonate d'argent ont suggéré un certain nombre d'interprétations à cet effet.

SPENCER et TOPLEY (9) supposent la présence d'eau adsorbée à la surface du solide, qui se comporte comme un film d'hydroxyde d'argent instable. A notre connaissance, cet hydroxyde n'a jamais été observé même de façon fugace, mais SLAGER (49) a mis en évidence l'existence d'ions $OH^-$ à la surface du carbonate.

BARNES (14) suggère l'existence d'impuretés anioniques dans la masse du réseau cristallin du carbonate d'argent. La concentration de ces impuretés serait fonction du mode de préparation et en particulier de la concentration des solutions salines utilisées. Ces défauts pourraient créer à l'intérieur du carbonate des "chemins de diffusion" dont le rôle serait de favoriser le départ de gaz carbonique.

Nous allons inclure certaines de ces suggestions dans notre interprétation.

## I - Hypothèses

Nous supposons qu'en présence de vapeur d'eau la réaction a lieu suivant les trois processus principaux déjà définis : création d'un défaut, désorption du gaz et précipitation de la nouvelle phase cristalline ; la vapeur d'eau est susceptible de catalyser l'étape limitante de désorption. Pour cela, nous envisageons l'existence d'un troisième chemin réactionnel parallèle aux précédents.

Nous allons préciser un certain nombre d'hypothèses qui s'ajoutent à celles du mécanisme général et qui sont nécessaires à l'existence des nouvelles étapes de la réaction.

a) La vapeur d'eau s'adsorbe sur le carbonate en se dissociant :

$$(H_2O) \rightleftarrows OH^- \text{ adsorbé} + H^+ \text{ adsorbé}$$

Les sites d'adsorption de $H^+$ sont supposés être les anions $CO_3^{2-}$ superficiels. Nous ne précisons pas la nature des sites d'adsorption de $OH^-$ mais leur localisation est vraisemblablement conditionnée par la position des cations $Ag^+$ . L'adsorption de ces espèces a lieu suivant le modèle de l'isotherme de LANGMUIR.

b) Les sites anioniques du réseau du carbonate en position superficielle peuvent être occupés par les espèces suivantes :

$$CO_3^{2-} \quad ; \quad HCO_3^- \quad ; \quad O^{2-}$$

ce qui est compatible avec les observations faites en spectroscopie d'absorption infra-rouge. L'accumulation du dernier type de défaut provoque la précipitation de la phase oxyde d'argent.

La diffusion des impuretés anioniques dans le réseau du carbonate est suffisamment lente pour que la stoechiométrie globale ne soit pas altérée.

c) La surface du carbonate est toujours accessible à la vapeur d'eau, de la même façon qu'elle est accessible au gaz carbonique en raison du caractère non couvrant de l'oxyde d'argent.

d) Les courbes d'évolution $\lambda$ (t) peuvent se mettre sous la forme d'expressions algébriques où les variables temps et pression de vapeur d'eau sont séparées. L'affinité des courbes d'évolution sous différentes pressions de vapeur d'eau confirme cette hypothèse.

e) Compte tenu des faibles pressions utilisées, les gaz $CO_2$ et $H_2O$ forment une solution idéale.

Ces hypothèses particulières dont la vraisemblance est satisfaisante nous permettent de formuler un type de mécanisme pour interpréter le rôle catalytique de la vapeur d'eau.

## II - Formulation d'un type de mécanisme

Les notations ont la même signification que dans l'écriture du mécanisme général. Nous appelons $\sigma'$ un site d'adsorption dont la nature est différente des sites d'adsorption de $CO_2$ et $(CO_2)_2$ notés $\sigma$ .

$<CO_3^{2-}>^{o}_{2-;s} + \sigma \rightleftarrows CO_2 - \sigma + <O^{2-}>^{o}_{2-;s}$

4) $CO_2 - \sigma + (CO_2) \rightleftarrows (CO_2)_2 - \sigma$

5) $(CO_2)_2 - \sigma \rightleftarrows 2\,(CO_2) + \sigma$

(2)

(6) $(H_2O) + \sigma' + <CO_3^{2-}>^{o}_{2-;s} \rightleftarrows OH^- - \sigma' + <HCO_3^->^{+}_{2-;s}$

(7) $OH^- - \sigma' + <HCO_3^->^{+}_{2-;s} \rightleftarrows H_2CO_3 - \sigma' + <O^{2-}>^{o}_{2-;s}$

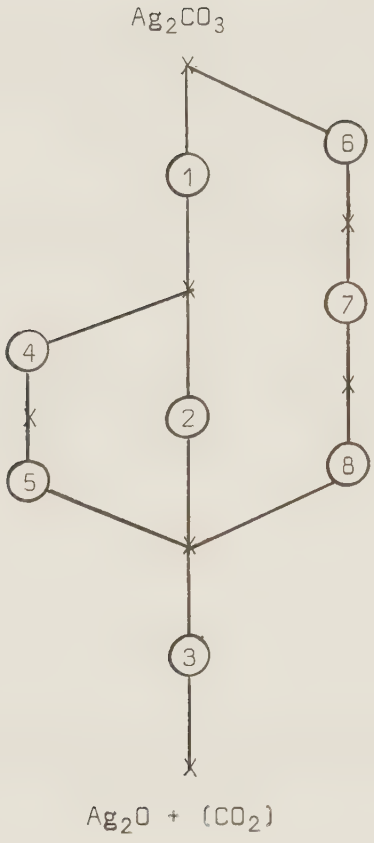
(8) $H_2CO_3 - \sigma' \rightleftarrows (H_2O) + (CO_2) + \sigma'$

3) $<CO_3^{2-}>^{o}_{2-;s-1} + <O^{2-}>^{o}_{2-;s} + 2\,<Ag^+>^{o}_{+;s} \rightleftarrows Ag_2O + <CO_3^{2-}>^{o}_{2-;s}$

*Rappel* : La réaction (2) s'écrit :

(2) $CO_2 - \sigma \rightleftarrows (CO_2) + \sigma$

Le tableau suivant donne la représentation synoptique de ce mécanisme ; les notations gardent la même signification que précédemment.




Sur ce schéma, il apparaît que le mécanisme proposé est une catalyse par la vapeur d'eau des deux premiers processus de la réaction globale : création du défaut et désorption. Nous avons montré que l'étape (1) de création du défaut est instantanée ; la catalyse n'a d'effet que sur le processus de désorption.

Il est possible de concevoir des variantes de ce mécanisme en conservant son principe de base :

- par exemple, en écrivant une adsorption non dissociative de l'eau ; mais un tel mécanisme serait peu compatible avec les résultats de l'absorption infra-rouge.

- la nature des sites d'adsorption des différentes espèces $CO_2$, $(CO_2)_2$, $OH^-$, $HCO_3^-$ peut être plus ou moins précisée, par exemple en écrivant que tous ces sites sont identiques, ou qu'ils sont tous différents. Dans le mécanisme que nous avons proposé, l'hypothèse retenue (même nature des sites pour $OH^-$ et $H_2CO_3$ et pour $CO_2$ et $(CO_2)_2$) nous paraît la plus probable compte tenu de la configuration du solide et des espèces considérées.

Nous allons donner un aperçu des lois :

$$v\left(P_{CO_2}\right)_{P_{H_2O}} = C^{te} \qquad \text{et} \qquad v\left(P_{H_2O}\right)_{P_{CO_2}} = C^{te}$$

où conduit le formalisme précédent.

## III - Calcul des lois $v\,(P_{CO_2})_{P_{H_2O}}$ et $v\,(P_{H_2O})_{P_{CO_2}}$

Nous appelerons P la pression du gaz carbonique et P' la pression du gaz étranger, dans notre cas la vapeur d'eau.

La même méthode est applicable au calcul des lois $v\,(P)_{P'}$ et $v\,(P')_{P}$ en présence ou en absence de vapeur d'eau. En particulier, il est nécessaire de faire l'hypothèse du régime quasi-stationnaire et de sélectionner des étapes limitantes. Le calcul des concentrations des espèces intermédiaires doit en plus tenir compte de la neutralité électrique globale des entités chargées.

Compte tenu des résultats obtenus pour la décomposition en présence de gaz carbonique seul, les étapes limitantes possibles sont les suivantes :

(2) - (4) - (6) couplées

(2) - (4) - (7) couplées

(2) - (4) - (8) couplées

Une difficulté de calcul se présente pour ces trois cas purs de cinétique qui est due à la dissociation de la vapeur d'eau. La détermination des concentrations en espèces intermédiaires nécessite la résolution d'un système de cinq équations à cinq inconnues. Deux de ces équations ne sont pas linéaires et les expressions $v\,(P, P')$ qui s'en déduisent sont des fractions rationnelles très complexes dont la comparaison avec l'expérience devient illusoire.

En conséquence, nous sommes amenés à regrouper les étapes (6) et (7) en une seule (67), soit :

(67) $\quad (H_2O) + \sigma' + <CO_3^{2-}>^{o}_{2-}\,;\,s \;\rightleftarrows\; H_2CO_3 - \sigma' + <O^{2-}>^{o}_{2-}\,;\,s$

L'expression de la vitesse dans le cas de l'étape limitante : (2) - (4) et (8) couplées, devient :

$$V_{th} = M_{CO_2} \left( \frac{(k'_2 K_5 + k'_4 P)}{K_5 + K_1 K_3 K_5 + P^2} + \frac{k'_8 P'}{1 + K_3 K_{67} P'} \right) (P_o - P)$$

La simplification précédente ne donne qu'une solution particulière du mécanisme, mais elle conserve l'idée générale du chemin réactionnel parallèle. Elle présente l'avantage de conduire à une loi $v\,(P')_P$ relativement simple (voir annexe).

## IV - Confrontation de l'expression théorique avec les résultats expérimentaux

Nous allons comparer les courbes obtenues à partir de l'expression théorique précédente avec les mêmes courbes pour $P' = 0$ et nous allons les confronter avec les résultats expérimentaux.

### a) $v\,(P)_{P'}$

L'expression théorique correspond à la somme du terme de vitesse sans vapeur d'eau et d'un second terme de vitesse qui décroît linéairement avec la pression de gaz carbonique.

Ce résultat permet donc d'interpréter l'accroissement de vitesse dû à la présence de 12,5 torrs de vapeur d'eau (fig. 15) mais ne rend compte ni du palier au voisinage de la pression d'équilibre $P_o = 145$ torrs, ni de l'absence de catalyse pour $P = 0$ . Il est probable que ces irrégularités soient imputables aux simplifications du modèle, comme le montre le calcul de l'exemple traité en annexe.

### b) $v\,(P')_P$

Il s'agit d'une loi homographique continuement croissante, en parfait accord avec la courbe expérimentale tracée à 169°C (fig. 16).

Le modèle simplifié permet donc d'expliquer l'essentiel des courbes expérimentales. En augmentant la complexité du mécanisme, c'est-à-dire en ajoutant des étapes et des espèces intermédiaires, il serait sans doute possible de compliquer les lois $v\ (P, P')$ . Une telle démarche implique un accroissement considérable des hypothèses de travail et la crédibilité du mécanisme est diminuée d'autant. Un modèle plus élaboré nécessiterait donc une investigation complète de l'influence des paramètres fondamentaux, température, pression de gaz carbonique, pression de vapeur d'eau.

*4ème partie*

## INTERPRETATION QUALITATIVE DE L'INFLUENCE DE LA PRESSION D'OXYGENE

La complexité de l'influence de la pression d'oxygène sur la vitesse de réaction (fig. 22) ne permet pas d'élaborer un mécanisme réactionnel à partir d'une seule courbe expérimentale $v\ (P_{O_2})$ .

Il est probable que la présence d'oxygène dans le réacteur se traduit par deux effets compétitifs sur la vitesse de décomposition ; l'effet inhibiteur prédomine aux basses pressions.

Cet effet inhibiteur peut s'expliquer par un blocage des sites d'adsorption du gaz carbonique à la surface du carbonate, soit :

$$\frac{1}{2}\ (O_2) + \sigma \rightleftarrows O - \sigma$$

Dans ces conditions, l'oxygène joue le rôle classique d'un gaz étranger dans les réactions de décomposition des solides (19).

L'augmentation de vitesse observée pour les fortes pressions d'oxygène est plus difficile à interpréter. Nous pouvons envisager la création de défauts $< O^{2-} >^{o}_{2-;s}$ dans le réseau cristallin du carbonate, par l'oxygène adsorbé, ce qui revient à déplacer artificiellement les équilibres des étapes (1) et (3) du mécanisme général :

$$O - \sigma + \langle 2\, e^- \rangle^{\circ}_{2-}\ ;\ s \quad \rightleftarrows \quad \langle O^{2-} \rangle^{\circ}_{2-}\ ;\ s + \sigma$$

Cette explication qualitative peut s'insérer dans le cadre du modèle réactionnel, mais sa formulation détaillée nécessite une étude expérimentale plus approfondie.

# CONCLUSION

Notre étude expérimentale nous a permis de présenter des résultats originaux sur la décomposition du carbonate d'argent. L'influence de l'atmosphère gazeuse sur la cinétique de la réaction se traduit par deux phénomènes importants :

- l'effet autocatalytique du gaz carbonique, particulièrement net aux températures élevées.

- les effets complexes de deux gaz étrangers au système : vapeur d'eau et oxygène. L'influence catalytique de la vapeur d'eau a été mise à profit pour la détermination des grandeurs thermodynamiques de la réaction.

Pour interpréter le rôle de l'atmosphère gazeuse, nous avons adapté un mécanisme réactionnel plus général comportant des étapes successives ou parallèles. Cette représentation est bien adaptée aux cas simples et elle donne une explication quantitative des phénomènes. Le mécanisme et les calculs se compliquent quand la décomposition a lieu en présence d'un gaz étranger, mais ils permettent de rendre compte de l'effet catalytique d'un gaz sur la réaction.

# CONSEQUENCES DU REGROUPEMENT DE DEUX ETAPES ELEMENTAIRES SUR LES LOIS VITESSE

Nous allons comparer les expressions de la vitesse calculées pour la réaction suivante :

$$A \rightleftarrows (C)$$

Dans les deux cas :

1) On tient compte de l'étape intermédiaire :

$$A \rightleftarrows (B) \qquad (a)$$

$$(B) \rightleftarrows (C) \qquad (b)$$

2) On néglige l'étape intermédiaire :

$$A \rightleftarrows (C)$$

Le calcul de la vitesse dans le premier cas, l'étape (b) étant limitante donne :

$$V = V_{(b)} = k_b |B| - k'_b |C|$$

$$\boxed{V_b = k_b P_B - k'_b P_C}$$

Le calcul de la vitesse dans le deuxième cas donne :

$$\boxed{V = k |A| - k' P_C}$$

Si A est un solide dont la concentration est constante, la simplification apportée dissimule l'influence de la pression du gaz B sur la vitesse, ce qui revient au même que de fixer une pression constante pour ce gaz.

# BIBLIOGRAPHIE


(1) J. BESSON, M. AZZOPARDI, M. CAILLET, P. SARRAZIN, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys., (1964), 61, 1018.

(2) DENBIGH : Chemical Equilibrium, University Press, Cambridge, (1968), p. 203 à 207.

(3) G. EMSCHWILLER : Chimie Physique, Presses Universitaires de France, Paris, (1951), I, 96-101.

(4) A.G. ZVEZ-DIN, V.V. PECHKOVSKII : Sb. Nauchn. Tr. Permsk. Politekhn. Inst., (1961), 10, 105-10.

(5) B.V. EROFEEV : C.R. Acad. Sci., U.R.S.S., (1945), 52, 511.

(6) J. ZAWADSKI, W. SZAMBORSKA : Bull. Inter. Acad. Pol. Sci., Classe. Sci. Math. Nat., (1946), A, 27.

(7) E.A. PRODAN, M.M. PAVLYUCHENKO : Geterogennye Khim. Reaktsii, (1961), 79-91.

(8) K. MURASIHI : Nippon. Kagakn. Zasshi., (1970), 91, (2), 11.

(9) W.D. SPENCER, B. TOPLEY : J. Chem. Soc., (1929), 2633.

(10) V.V. BOLDYREV, Yu.A. ZAKHAROV, V.I. EROSHKIN, A.B. TRONOV : Tr. 2 go (Vtorsgo) Vses. Soveshch. po. Radiats. Khim. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk., Moscow, (1960), 693-8.

(11) B. DELMON : Introduction à la cinétique hétérogène, Editions Technip, Paris, (1969), 49-150.

(12) J.J. GRUFFAT : Thèse Grenoble, à paraître.

(13) E.A. PRODAN, M.M. PAVLYUCHENKO, J. PYSIAK, L.I. EGORTSEVA, S.A. SLYSHKINA : Rocz. Chem., (1970), 44, (7/8), 1549-58.

(14) P.A. BARNES, M.F. O'CONNOR, F.S. STONE : J. Chem. Soc., A, (1971), 21, 3395-8.

(15) J. HUME, J. COLVIN : Proc. Roy. Soc., (1929), A 125.

(16) P. BARRET : Cinétique hétérogène, Gauthier-Villars Editeur, Paris, Bruxelles, Lausanne, Montréal, (1973), 198-203.

(17) S. BRETSZNAJDER, E. CIBOR : Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., (1966), 14 (2), 119-21.

(18) S. BRETSZNAJDER: Roczniki. Chem., (1957), 31, 1255.

(19) G. THOMAS : Thèse Grenoble, 1972.

(20) J. ZAWADSKI, S. BRETSZNAJDER : Z. Physik. Chem., (1933), 22 B, 79.

(21) S. BRETSZNAJDER, E. CIBOR : Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., (1965), 13 (10), 713-16.

(22) S. BRETSZNAJDER, E. CIBOR : Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., (1965), 13 (11-12), 765, 9.

(23) J. LEYKO, M. MACIEJEWSKI : Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim., (1964), 12, 1973.

(24) M. GUERIN, C. RONIS-BERNET, R. FREMONT-LAMOURANNE, J. MASSON : Bull. Soc. Chim., (1971), 11, 3829.

(25) V.F. KOMAROV, V.V. BOLDYREY, V.T. SMIPATOV, V.V. NAKHALOV, R.J. AKIMOVA : Izv. Tomsk. Politekh. Inst., (1970), 176, 143.

(26) E.A. PRODAN, M.M. PAVLYUCHENKO : Dokl. Akad. Nauk. Belorussk. SSR, (1961), 5, n° 6, 256-60.

(27) F. MARGINEANU, P. KRÖBL, C. LITEANU : Journal of Thermal Analysis, (1972), 4, 53-60.

(28) A. DE SALLIER DUPIN, P. DUGLEUX : C.R. Acad. Sci., (1972), 275 C, 1211.

(29) J.J. GARDET, B. GUILHOT, M. SOUSTELLE : Bull. Soc. Chim., (1970), 10, 3377.

(30) A. SOUCHON, R. LALAUZE, M. SOUSTELLE : à paraître.

(31) P. BARRET : C.R. Acad. Sci., (1968), 266 C, 856.

(32) R. DE HARTOULARI, L.C. DUFOUR : Bull. Soc. Chim., (1969), 9, 3017.

(33) G. THOMAS, J.J. GARDET, J.J. GRUFFAT, B. GUILHOT, M. SOUSTELLE : J. Chim. Phys., (1972), 69 (3), 375.

(34) W.E. GARNER : Chemistry of the solid state, Butterworths scientific publications, Londres, (1955), p. 199-202.

(35) B. TOPLEY, M.L. SMITH : J. Chem. Soc., (1935), 321.

(36) M.L. SMITH, B. TOPLEY : Proc. Roy. Soc., (1931), A 134, 224.

(37) E.A. PRODAN, Z.N. ZEMTSOVA, M.M. PAVLYUCHENKO : Vestr. Akad. Nauk. Belorussk. SSR, Ser. Khim. Nauk., (1972), 1, 85-9.

(38) J.J. GARDET : Thèse Grenoble, (à paraître).

(39) G. THOMAS : D.E.A. Grenoble, (1969).

(40) A. SOUCHON : Thèse Grenoble, (1973).

(41) J. DONOHUE, L. HELMOLZ : J. Am. Chem. Soc., (1944), 66, 295-298.

(42) P. PASCAL : Nouveau traité de Chimie minérale, MASSON & Cie, Paris, (1957), III, p. 613.

(43) X Ray Powder Data, J.C.P.D.S., 12-766.

(44) WELLS : Structural Inorganic Chemistry, Oxford University Press, New-York, (1945), d'après P. PASCAL : Nouveau traité de Chimie minérale, MASSON & Cie, Paris, (1957), III, 577.

(45) WYCKOFF : Crystal Structure Interscience, pub. N-Y (1952), d'après P. PASCAL : Nouveau traité de Chimie minérale, MASSON & Cie, Paris, (1957), III, 577.

(46) X-Ray Pwder Data, J.C.P.D.S., 5-0591.

(47) R.A. NYQUIST, R.O. KAGEL : Infrared spectra of Inorganic Compounds, Academic Press, New-York and London, (1971), 81.

(48) G. HERZBERG : Molecular Spectra and Molecular Structure, D. Van Nostrand Company, Princeton, (1964), II, 178.

(49) T.L. SLAGER, B.J. LINDGREN, A.J. HALLMAN, R.C. GREENLER : J. Phys. Chem., (1972), 76 (6), 940-3.

(50) P.A. BARNES, F.S. STONE : Reactivity of Solids, Wiley Interscience, New-York, (1968), 261.

(51) L.C. DRAKE, A.F. BENTON : J. Am. Chem. Soc., (1935), 56, 506-11.

(52) M.M. DUBININ, O. KADLEC : Izvest. Akad. Nauk. SSR. Otdel. Khim. Nauk., (1961), 390-6.

(53) Y.A. ZAKHAROV, V.V. BOLDYREV, A.A. ALEKSEENKO : Kinetika i Kataliz., (1961), 2, 365-7.

(54) G.D. NAGY, J.B. VERGETTE, J.P. CONNOLLY : Can. J. Chem., (1971), 49 (24), 3986-93.

(55) M. SOUSTELLE, R. BARDEL : J. Chim. Phys. (à paraître).

(56) C.N.R. RAO, S.R. YOGANARASIMHAN, M.P. LEWIS : Can. J. Chem., (1960), 38, 2359-62.

(57) T. WYDEVEN : J. Catalysis, (1970), 16, 82.

(58) P.A. BARNES, F.S. STONE : Thermoch. Acta , (1972), 4, 2, 105-15.

(59) O. KUBACHEWSKI et E. EVANS : La thermochimie en métallurgie, 3ème édition, Gauthier-Villars, Paris, 1964, p. 220.

(60) M. SOUSTELLE, R. BARDEL : C.R. Acad. Sci., (1973), 277 C (11), 399.

(61) J. BENARD : L'oxydation des métaux, Gauthier-Villars & Cie, Paris, (1962), I, p. 275.

(62) J.A. ALLEN : Austral. J. Chem., (1960), 13, 431.

(63) P.J. HERLEY, E.G. PROUT : J. Am. Chem. Soc., (1960), 82, 1540.

(64) M. FETIZON, M. GOLFIER, P. MOURGUES : Tetrahedron Lett., (1972), 43, 4455.

(65) W.J. CULBERTSON : Avail. C.F.S.T.I., (1964), AD 612021, 36-95.

(66) J.F. FOSTER : Sci. Techn. Aerospace Dept., (1966), 4 (14), 2517, (1966).

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION

*CHAPITRE I* : Etude des réactions de décomposition des solides ; perturbations thermodynamiques et cinétiques dues à un gaz étranger

*1ère partie* : Déplacement de l'équilibre d'un système univariant par la présence d'un gaz étranger.

I - Définition d'un "gaz étranger" à la réaction

II - Déplacement de l'équilibre dû à un gaz étranger G'

*2ème partie* : Influence de l'atmosphère sur la cinétique de décomposition d'un solide.

I - Rappel des principales lois cinétiques

II - Résultats expérimentaux sur l'influence du gaz G de la réaction

III - Influence d'un gaz étranger G' sur la cinétique de décomposition du système $< SG >_1 \rightleftarrows < S >_2 + (G)$

*3ème partie* : Les différents essais d'interprétations du rôle de l'atmosphère gazeuse sur la cinétique de décomposition d'un solide.

I - Influence du gaz de la réaction

II - Influence d'un gaz étranger

III - Mécanisme catalytique d'une réaction de décomposition d'un solide par un gaz étranger

IV - Choix de l'étude de la décomposition du carbonate d'argent

*CHAPITRE II* : Techniques expérimentales - Définition du solide

*1ère partie* : Descritpion des dispositifs expérimentaux.

I - Thermogravimétrie

II - Radiocristallographie

III - Spectroscopie infra-rouge

IV - Microcalorimétrie

V - Spectroscopie d'absorption atomique

*2ème partie* : Caractérisation des phases de la réaction $Ag_2CO_3 \rightleftarrows Ag_2O + (CO_2)$

I - Analyse chimique

II - Structure cristalline des phases $Ag_2CO_3$ et $Ag_2O$

III - Analyse par spectroscopie d'absorption infra-rouge

*CHAPITRE III* : Etude expérimentale de la décomposition du carbonate d'argent

*1ère partie* : Etude bibliographique.

*2ème partie* : Décomposition sous pression de gaz carbonique.

I - Allure des courbes d'évolution

II - Influence du temps de maintien sous vide

III - Influence de la température

IV - Influence de la pression de gaz carbonique

*3ème partie* : Décomposition en présence du mélange gaz carbonique-vapeur d'eau.

I - Modification du régime cinétique par la vapeur d'eau

II - Rôle catalytique de la vapeur d'eau

*4ème partie* : Affinement du diagramme d'équilibre et des grandeurs thermodynamiques de la réaction.

I - Diagramme d'équilibre obtenu par la méthode des "montées en température"

II - Détermination du diagramme d'équilibre par extrapolation des courbes vitesse-pression

III - Application de l'effet catalytique de la vapeur d'eau à la détermination du diagramme d'équilibre

*5ème partie* : Décomposition dans une atmosphère d'oxygène.

I - Rôle de l'oxygène dans la décomposition du carbonate d'argent

II - Régime cinétique de la réaction en présence d'oxygène

III - Influence de la pression d'oxygène sur la vitesse

*6ème partie* : Décomposition du carbonate d'argent en présence de vapeur de méthanol.

*CHAPITRE IV* : Interprétation des résultats cinétiques

*1ère partie* : Interprétation du rôle du gaz carbonique.

I - Hypothèses du mécanisme

II - Formulation du mécanisme

III - Calcul de l'expression vitesse-pression de gaz carbonique

IV - Exemple de calcul de la vitesse dans le cas où les étapes (2) et (5) constituent le processus limitant

V - Sélection du processus limitant

*2ème partie* : Interprétation de l'influence de la température sous vide.

*3ème partie* : Interprétation de l'influence de la pression de vapeur d'eau.

I - Hypothèses

II - Formulation d'un type de mécanisme

III - Calcul des lois $v\,(P_{CO_2})_{P_{H_2O}}$ et $v\,(P_{H_2O})_{P_{CO_2}}$

IV - Confrontation de l'expression théorique avec les résultats expérimentaux

*4ème partie* : Interprétation qualitative de l'influence de la pression d'oxygène.

*ANNEXE*

CONCLUSION

VU

Grenoble, le

le Président de la thèse

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

le Président de l'Université
Scientifique et Médicale